



Hinc patriam sustinet

**Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa**



Transformações físico-químicas e sensoriais durante o envelhecimento de café torrado em grão

João Manuel Simões da Silva Marques

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Alimentar – Qualidade e Segurança Alimentar

Orientador: Doutora Maria Helena Guimarães de Almeida.

Co-orientador: Licenciada Ana Cristina Moreira César Brazão.

Júri:

Presidente: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Maria Helena Guimarães de Almeida, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor António Eduardo Batista Leitão, Investigador Auxiliar do Centro de Ecofisiologia, Bioquímica e Biotecnologia Vegetal do Instituto de Investigação Científica Tropical;

Licenciada Ana Cristina Moreira César Brazão, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2011

Agradecimentos

Este espaço é dedicado a todos os que deram a sua contribuição para que este trabalho fosse realizado. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento.

Agradeço à professora Maria Helena Guimarães de Almeida por ter concordado em ter-me como orientando, pelo acompanhamento ao longo de todo o trabalho, simpatia e positivismo, mesmo em momento mais complicados, amizade e paciência.

À Engenharia Ana César Brazão e à empresa Nutricafés S.A. pela ajuda constante e incansável, pela simpatia e disponibilidade mostradas ao arranjar o café necessário ao estudo e, pelos esclarecimentos quanto à análise sensorial e qualquer outra dúvida.

Ao LET (Laboratório de Estudos Técnicos), principalmente à Engenheira Paula Vasconcelos e à Andreia, pela preciosa ajuda, esclarecimento e total disponibilidade, na determinação do perfil de ácidos gordos e o índice de peróxidos.

Ao IICT (Instituto de Investigação Científica Tropical), em especial ao Engenheiro António Eduardo Leitão, pela extrema simpatia e ajuda constante na determinação do teor de cafeína e trigonelina.

A todos os provadores de café que fizeram o favor de se submeterem a inúmeras provas sempre bem-dispostos e com vontade de aprender ao mesmo tempo que ajudavam na realização do estudo. À Sara Solipa, pela ajuda na moenda dos cafés e na determinação do extracto aquoso.

À Fifi, Marianinha e Xavi por terem sido, e continuarem a ser, dos meus melhores amigos e companheiros, dentro e fora da faculdade. À Joantina, pela amizade, ajuda e companheirismo, visto ter-me acompanhado mais de perto na elaboração da tese no departamento de Agricultura Tropical. Aos não menos importantes, André, Andreia, Bernardo, Cláudia, Clorinda e Mighty, por me terem também acompanhado na faculdade, pela boa disposição e humor constantes e por terem sido um ótimo grupo que espero conservar durante muitos e bons anos.

Por fim, quero agradecer à minha família, sempre disponível para tudo, por nunca me terem pressionado a nada e deixarem-me seguir o caminho por mim escolhido. Pela amizade, ajuda e compreensão.

Resumo

O processo de envelhecimento do café torrado comercial, ao longo da sua vida-de-prateleira, é pouco conhecido. Neste trabalho estudou-se um *blend* comercial de café torrado em grão durante a sua vida-de-prateleira, com o objectivo de compreender as alterações que ocorrem, a nível sensorial e na composição físico-química, e apontar possíveis índices de envelhecimento.

Amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses de armazenamento foram submetidas a análise sensorial descritiva e caracterizadas físico-quimicamente (humidade, extracto aquoso, gordura, ácidos gordos, cor, acidez titulável, pH, índice de peróxidos, cafeína e trigonelina).

Concluiu-se que o envelhecimento se desenvolveu em duas fases principais. Na primeira (até 12-18 meses), o *flavour* característico, a cor, o corpo e o amargor diminuíram de intensidade mas a acidez, os peróxidos, o *flavour* a metálico, a cor, e a trigonelina aumentaram, devido sobretudo a reacções de hidrólise da gordura. Na segunda fase (18-24 meses) a humidade continuou a aumentar bem como o *flavour* a ranço; o amargor parece ter diminuído. As alterações da gordura evoluíram, relativamente à fase anterior, sendo já particularmente evidentes os efeitos de reacções de oxidação, que determinaram, sensorialmente, o fim de vida do *blend* estudado.

Palavras-chave:

café torrado; envelhecimento; tempo-de-prateleira; qualidade; análise sensorial; análise físico-química

Abstract

The aging process of commercial roasted coffee, throughout its shelf-life, is little known. In this work we studied a commercial blend of roasted coffee beans during their shelf-life, in order to understand the changes that occur at the sensory and physico-chemical composition, and to identify possible indices of aging.

Samples with 0, 6, 12, 18 and 24 months of storage were subjected to descriptive sensory analysis and physical-chemical (moisture content, aqueous extract, fat, fatty acids, color, titratable acidity, pH, peroxide, caffeine and trigonelline).

It was concluded that aging was developed in two main phases. In the first (up to 12-18 months), the characteristic flavor, color, body and bitterness intensity decreased but acidity, peroxides, the metallic flavor, color, and trigonelline increased, mainly due to the hydrolysis reactions fat. In the second phase (18-24 months) continued to increase the humidity and the rancid flavor, the bitterness seems to have diminished. The fat changes have evolved in relation to the previous phase, being particularly evident the effects of oxidation reactions, which determined, sensory, the end of life of the blend studied.

Keywords:

roasted coffee; aging; shelf-life; quality; sensory analysis; physical-chemical analysis

Extended Abstract

Coffee is a widely consumed product, both in Portugal and worldwide. There is increasing the need to understand the complexity of the attributes that make this product and find new ways to protect from the effects of degradation agents (weather, moisture, oxygen), responsible for the lower quality of coffee.

The aging process of commercial roasted coffee, throughout its shelf-life, is little known. In this work we studied a commercial blend of roasted coffee beans during their shelf-life, in order to understand the changes that occur at the sensory and physico-chemical composition, and to identify possible indices of aging.

The sensory analysis was conducted in four phases: proof of basic tastes, to testers identify attributes in several areas of the tongue: proof of differentiation of arabica and robusta coffee, to familiarize with the main differences in attributes of these species, proof of recognition of the aging of coffee, to identify the characteristics of an aged coffee: proof the four samples with different dates of roasting (0, 12, 18 and 24 months) in order to ascertain what changes these cafes.

In results obtained in sensory analysis, there was a correlation made by the testers, of the acidity attribute with a sample with 12 months and the rancid attribute to the sample with 24 months, being the best attributes associated with the most recent sample, with 0 months. Thus it became apparent that the average consumer can detect when the coffee is not the best conditions

The physical-chemical analysis focused on the four samples mentioned above and a fifth sample at 6 months. We evaluated parameters such as moisture content, aqueous extract, fat content, color, total titratable acidity, peroxide value, pH, fatty acid profile by gas-liquid chromatographic system (GC), and the content of caffeine and trigonelline by High performance liquid chromatography system (HPLC).

It was concluded that aging was developed in two main phases. In the first (up to 12-18 months), the characteristic flavor, color, body and bitterness intensity decreased but acidity, peroxides, the metallic flavor, color, and trigonelline increased, mainly due to the hydrolysis reactions fat. In the second phase (18-24 months) continued to increase the humidity and the rancid flavor, the bitterness seems to have diminished. The fat changes have evolved in relation to the previous phase, being particularly evident the effects of oxidation reactions, which determined, sensory, the end of life of the blend studied.

Índice

Índice de Figuras	V
Índice de Quadros	VII
Lista de Abreviaturas	VIII
I. Revisão Bibliográfica	1
1. Apontamento Histórico	1
2. Produção, Comércio e Consumo	2
2.1. No Mundo	2
2.1.1. Produção	2
2.1.2. Comércio	2
2.1.3. Consumo	3
2.2. Em Portugal	4
2.2.1. Importação de Café Verde	4
2.2.2. Comércio Externo	5
2.2.3. Consumo	6
3. O Cafeeiro	7
3.1. <i>Coffea arabica</i> L.	7
3.2. <i>Coffea canephora</i> L.	7
4. Do fruto à chávena	8
4.1. A tecnologia pós-colheita e a obtenção do café verde	8
4.2. A produção de café torrado	9
4.2.1. Recepção e Descarga de Café Verde	10
4.2.2. Armazenamento do Café Verde	10
4.2.3. Limpeza	11
4.2.4. Torra	11
4.2.5. Arrefecimento	11
4.2.6. Confecção dos Lotes	12
4.2.7. Moenda	12
4.2.8. Embalagem do Café Torrado	13
5. Composição físico-química e bioquímica do café verde	15

5.1.	Água	15
5.2.	Glúcidos	16
5.3.	Lípidos	16
5.4.	Proteína	17
5.5.	Aminoácidos Livres.....	17
5.6.	Cafeína	17
5.7.	Trigonelina	18
5.8.	Ácidos Orgânicos.....	18
5.9.	Ácidos Fenólicos.....	18
5.10.	Minerais	19
5.11.	Complexo Enzimático.....	19
6.	Café Torrado.....	20
6.2.1.	Alterações Físicas	20
6.2.2.	Alterações Químicas	22
7.	O envelhecimento do café torrado	24
7.1.	Envelhecimento e Perda de Qualidade	24
7.2.	Agentes de modificação do café torrado	25
7.2.1.	Tempo	25
7.2.2.	Humidade	25
7.2.3.	Oxigénio	26
7.2.4.	Libertação de Dióxido de Carbono.....	27
8.	Análise Sensorial.....	27
8.1.	Aspectos Gerais	27
8.2.	Painel de Provadores	28
8.3.	Tipos de Teste	28
9.	Enquadramento e Objectivos do Trabalho	29
II.	Parte Experimental	30
1.	Material	30
2.	Preparação das Amostras	30
3.	Métodos	30
3.1.	Análise Sensorial	30

3.1.1.	Prova de Acuidade Gustativa.....	32
3.1.2.	Provas de Cafés Arábica e Robusta	33
3.1.3.	Provas de Reconhecimento do Envelhecimento do Café.....	33
3.1.4.	Prova das Amostras em Estudo.....	33
3.2.	Teor de Humidade	34
3.3.	Teor de Extracto Aquoso	34
3.4.	Cor	34
3.5.	Acidez Titulável.....	34
3.7.	Perfil de Ácidos Gordos.....	35
3.8.	Índice de Peróxidos	36
3.9.	pH	37
3.10.	Teor de Cafeína e Trigonelina.....	37
3.11.	Tratamento de Dados.....	39
4.	Análise e Discussão de Resultados	39
4.1.	Análise Sensorial	39
4.1.1.	Provas de Cafés Arábica e Robusta	40
4.1.2.	Provas do Reconhecimento do Envelhecimento do Café.....	41
4.1.3.	Prova das Amostras em Estudo.....	41
4.2.	Teor de Humidade	44
4.3.	Teor do Extracto Aquoso	46
4.4.	Cor	47
4.5.	Acidez Titulável.....	48
4.6.	pH	50
4.7.	Teor de Gordura	51
4.8.	Perfil de Ácidos Gordos.....	52
4.9.	Índice de Peróxidos	54
4.10.	Teor de Cafeína e Trigonelina.....	56
4.11.	Características físico-químicas como índice de envelhecimento	58
5.	Conclusões	59
III.	Referências Bibliográficas	63
1.	Cibergrafia	70

IV. Anexos.....	72
Anexo 1 – Prova da acuidade gustativa	73
Anexo 2 – Atributos sensoriais a considerar durante a prova das bebidas.....	74
Anexo 3 – Folha de Prova dos Cafés Arábica e Robusta	75
Anexo 4 – Folha de Prova de Reconhecimento do Envelhecimento do Café.....	76
Anexo 5 – Folha de Prova das Amostras em Estudo	78
Anexo 6 – Resultados da análise sensorial.....	80
Anexo 7 – Quantificação dos ácidos gordos (% do total da área total de picos)	82
Anexo 8 – Aspectos teóricos da determinação da cor	83
Anexo 9 – Pressupostos teóricos da cromatografia gás-líquido (GC).....	84
Anexo 10 – Pressuposto teóricos da cromatografia líquida de alta eficácia (HPLC)	86
Anexo 11 – Análise em Componentes Principais.....	87
Anexo 12 – ANOVA: Testes de Tukey.....	88
Anexo 13 - Cromatograma de HPLC da cafeína e trigonelina	92
Anexo 14 – Cromatograma do perfil de ácidos gordos da amostra M ₀	93

Índice de Figuras

Figura 1 – Maiores produtores de café verde em 2009 (FAOSTAT, 2011a)	2
Figura 2 – Importação de Café Torrado em 2009 (FAOSTAT, 2011b)	2
Figura 3 – Exportação de Café Torrado em 2009 (FAOSTAT, 2011c)	3
Figura 4 - Consumo Mundial de Café entre 2000 e 2010 (SETTE, 2011)	3
Figura 5 - Consumo de Café Verde em Portugal entre 2000 e 2009 (ECF, 2010)	6
Figura 6 - Consumo <i>per capita</i> de café verde em Portugal entre 2005 e 2009 (ECF, 2010)	6
Figura 7 - Diagrama da produção do café torrado moído	10
Figura 8 – Diagrama da velocidade relativa das principais reacções de transformação de alimentos em funções da actividade da água (a_w) e humidade (CABRAL <i>et al.</i> , 1982)	26
Figura 9 - Resultados da análise sensorial do café arábica e robusta, em gráfico radar	40
Figura 10 - Resultados das provas de reconhecimento de envelhecimento do café, realizadas com duas amostras com diferentes tempos-de-prateleira, em gráfico radar. “FH” representa fragrância húmida	41
Figura 11 – Resultados da análise sensorial relativos ao envelhecimento das amostras do café, em gráfico radar. “FH” representa fragrância húmida; “M ₀ ”, “M ₁₂ ”, “M ₁₈ ” e “M ₂₄ ” representam as amostras com 0, 12, 18 e 24 meses após a torra.	42
Figura 12 - Projecção dos atributos sensoriais sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise sensorial, relativa ao estudo de envelhecimento. “FH Ra” representa a fragrância húmida a ranço; “Sab Ra” representa o sabor a ranço; “Sab Met” representa o sabor a metálico; “Acid” representa a acidez; “FH Met” representa a fragrância húmida metálica; “Amar” representa o amargor; “Sab Car” representa o sabor característico; “FH Car” representa a fragrância húmida característica; “AG” representa a apreciação global; “Adst” representa a adstringência.	43
Figura 13 - Projecção das amostras de café sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise sensorial, relativa ao estudo de envelhecimento. “M ₀ ”, “M ₁₂ ”, “M ₁₈ ” e “M ₂₄ ” representam as amostras com 0, 12, 18 e 24 meses após a torra.	43
Figura 14 - Teor de humidade (%) relativo ao estudo de envelhecimento.	45
Figura 15 - Evolução do teor de humidade com o tempo de prateleira	46
Figura 16 - Teor do extracto aquoso (%) de uma amostra recente e de uma amostra com elevado tempo de armazenamento.....	47
Figura 17 - Evolução das coordenadas cromáticas do sistema CIELab e CIELCh relativas ao estudo de envelhecimento	48
Figura 18 - Teor de acidez titulável relativo ao estudo de envelhecimento	49
Figura 19 - Variação do pH durante o envelhecimento das amostras	50
Figura 20 - Teor de gordura relativo ao estudo de envelhecimento	51
Figura 21 - Perfil de ácidos gordos das amostras.....	53
Figura 22 - Evolução dos ácidos gordos saturados (AGS), polinsaturados (AGPI) e monoinsaturados (AGMI)	53
Figura 23 - Variação do teor dos ácidos maioritários durante o envelhecimento	54

Figura 24 - Índice de peróxidos relativo ao estudo de envelhecimento	55
Figura 25 - Curva de calibração da cafeína	56
Figura 26 - Curva de calibração da trigonelina.....	56
Figura 27 - Variação dos teores de cafeína e trigonelina (% na matéria seca) durante o envelhecimento das amostras.....	57
Figura 28 - Projecção de características físico-químicas sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise físico-química, relativa ao estudo de envelhecimento. “pH” representa o pH; “Humid” representa a humidade; “IP” representa o índice de peróxidos; “Trigo” representa a trigonelina; “AT” representa a acidez titulável; “L” representa a coordenada cromática luminosidade; “h” representa a coordenada cromática tonalidade; “C” representa a coordenada cromática saturação; “a” representa a coordenada cromática da contribuição das cores verde e vermelho; “b” representa a coordenada cromática da contribuição das cores azul e amarelo.	58
Figura 29 - Projecção das amostras de café sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise físico-química, relativa ao estudo de envelhecimento. “M ₀ ”, “M ₆ ”, “M ₁₂ ”, “M ₁₈ ” e “M ₂₄ ” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.	59

Índice de Quadros

Quadro 1 - Consumo de café (mil sacos de 60kg) entre 2000 e 2010 (SETTE, 2011)	4
Quadro 2 - Importação de café verde não descafeinado por Portugal entre 2007 e 2009 (ECF, 2010)	5
Quadro 3 - Transacções internacionais de café verde e torrado (t) de Portugal (ECF, 2010)	5
Quadro 4 - Composição do grão de café verde (% massa seca) (SMITH, 1989).....	15
Quadro 5 - Composição de café torrado (% matéria seca) (SMITH, 1989)	20
Quadro 6 - Concentrações das soluções dos sabores básicos (g/L) ⁽¹⁾	32
Quadro 7 - Concentrações das curvas de calibração da cafeína e da trigonelina (mg /100 mL)	38
Quadro 8 - Teor de humidade das amostras.....	45
Quadro 9 - Teor de Extracto Aquoso.....	46
Quadro 10 - Coordenadas cromáticas das amostras de acordo com o sistema CIELab e CIELCh. ..	47
Quadro 11 - Teor de Acidez Titulável.....	49
Quadro 12 - Teor de pH das amostras.....	50
Quadro 13 - Teor de gordura das amostras (expresso em matéria seca)	51
Quadro 14 - Quantificação do Índice de Peróxidos (expresso em matéria seca).....	55
Quadro 15 - Quantificação da cafeína e trigonelina (expressa em massa seca)	57

Lista de Abreviaturas

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

FAOSTAT – Base de dados estatísticos da FAO

t – toneladas

ECF – European Coffee Federation

ICO – International Coffee Organization

a_w – Actividade da Água

SCAA - Specialty Coffee Association of America

ISO - International Organization for Standardization

NP ISO – Norma Portuguesa ISO

PA – pro analysis

GC – Gas Chromatography (Cromatografia gás-líquido)

PrNP – Projecto de Norma Portuguesa

HPLC – High-performance liquid chromatography (Cromatografia líquida de alta eficiência)

ACP – Análise em Componentes Principais

I. Revisão Bibliográfica

1. Apontamento Histórico

Não há nenhuma certeza quanto à origem do café. Contudo, existem várias lendas que relatam a sua possível origem.

Uma das histórias mais referidas, conta que um pastor originário da província de Kaffa, na Etiópia, ficou surpreso com a agitação das suas cabras após terem ingerido frutos vermelhos de um arbusto (ICO, 2011a). O pastor terá comentado o comportamento dos seus animais a um monge da região, que decidiu experimentar os frutos sob a forma de uma infusão, percebendo que a bebida ajudava-o a resistir ao sono enquanto rezava ou após longas horas de leitura. Esta descoberta espalhou-se rapidamente pelos mosteiros, levando à procura da nova bebida. Crê-se que o cafeeiro terá sido cultivado pela primeira vez num mosteiro islâmico no Iémen, em 575 (ABIC, 2011).

Foi na cultura árabe que surgiu o hábito de consumir café como bebida. Inicialmente este era apenas conhecido pelas suas propriedades estimulantes e a fruta era consumida fresca, sendo utilizada para alimentar e estimular os rebanhos durante viagens. Com o passar do tempo, o café começou a ser macerado e misturado com gordura animal de modo a facilitar o seu consumo durante as viagens. O povo árabe começou a preparar, no ano 1000, uma infusão com os frutos do café, fervendo-os em água. O processo de torrefacção apenas foi desenvolvido a partir do século XIV, altura em que o café passou a ser consumido de modo semelhante aos dias de hoje (ABIC, 2011).

A disseminação do café enquanto bebida deveu-se, inicialmente, às propriedades benéficas que lhe foram atribuídas ou a cultos religiosos. Posteriormente terão surgido as lojas de venda de cafés, primeiro no mundo árabe e depois na Europa o que, conseqüentemente, levou à expansão da cultura do cafeeiro (PENDERGRAST, 1999).

Os comerciantes venezianos trouxeram o café para a Europa em 1615, época em que se consolidou o consumo do chocolate, trazido pelos espanhóis do continente americano para Espanha em 1528, e o chá, posto à venda pela primeira vez na Europa em 1610 (ABIC, 2011). Em Portugal o café terá sido introduzido em 1712. O primeiro café a abrir foi o “Nicola” no Rossio em Lisboa, tendo posteriormente surgido outros cafés como o “Martinho da Arcada”, no Terreiro do Paço (SOUSA, 1952a, b).

2. Produção, Comércio e Consumo

2.1. No Mundo

2.1.1. Produção

De acordo com a FAO (Food and Agriculture Organization), em 2009, a produção de café verde foi liderada por países Latino-americanos e pelo Vietname. O Brasil é o maior produtor mundial, seguindo-se o Vietname, a Colômbia e a Indonésia com 2 440 060 t, 1 176 000 t, 887 661 t e 700 000 t, respectivamente (Figura 1).

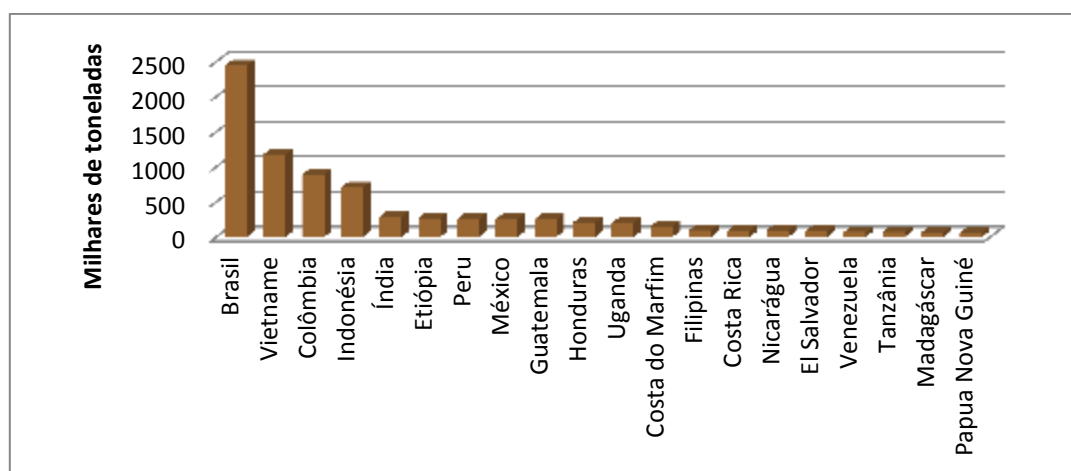


Figura 1 – Maiores produtores de café verde em 2009 (FAOSTAT, 2011a)

2.1.2. Comércio

Em termos de importação a França e o Canadá foram os países que, em 2009, mais se destacaram com cerca de 88 230 toneladas e 67 767 toneladas, respectivamente (Figura 2).

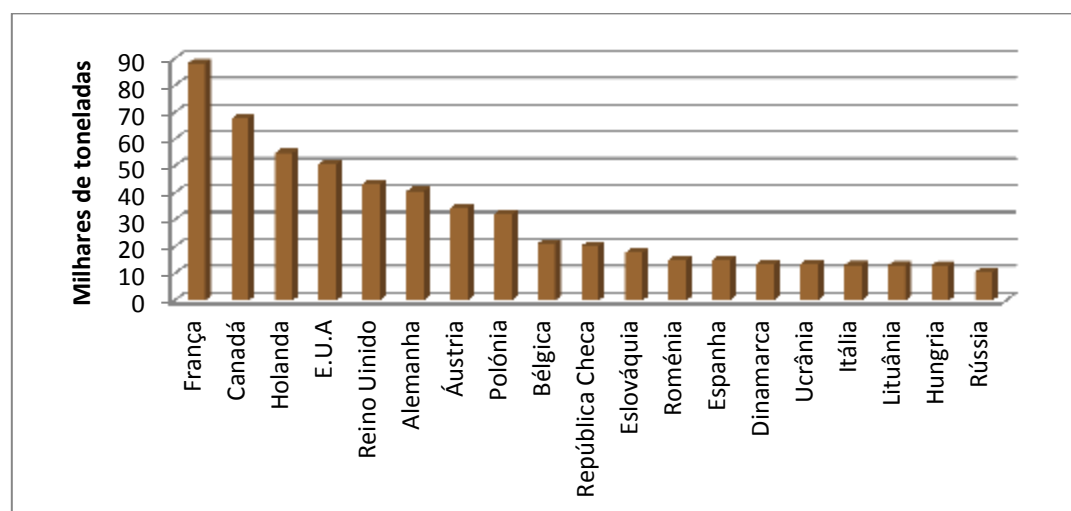


Figura 2 – Importação de Café Torrado em 2009 (FAOSTAT, 2011b)

Relativamente às exportações, a Alemanha liderou as vendas de café torrado em 2009, tendo vendido 167 417 toneladas, seguida pela Itália e E.U.A. (Figura 3).

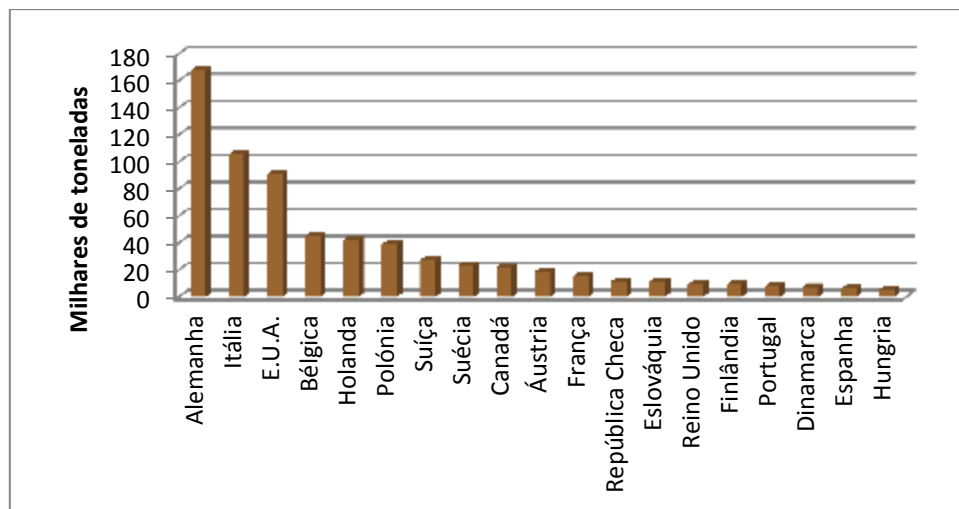


Figura 3 – Exportação de Café Torrado em 2009 (FAOSTAT, 2011c)

2.1.3. Consumo

Segundo SETTE (2011) o consumo de café na última década (2000-2010) apresentou uma tendência de crescimento, com um decréscimo pontual em 2009 embora, na altura da publicação do trabalho, se previsse uma recuperação para 2010 (Figura 4).

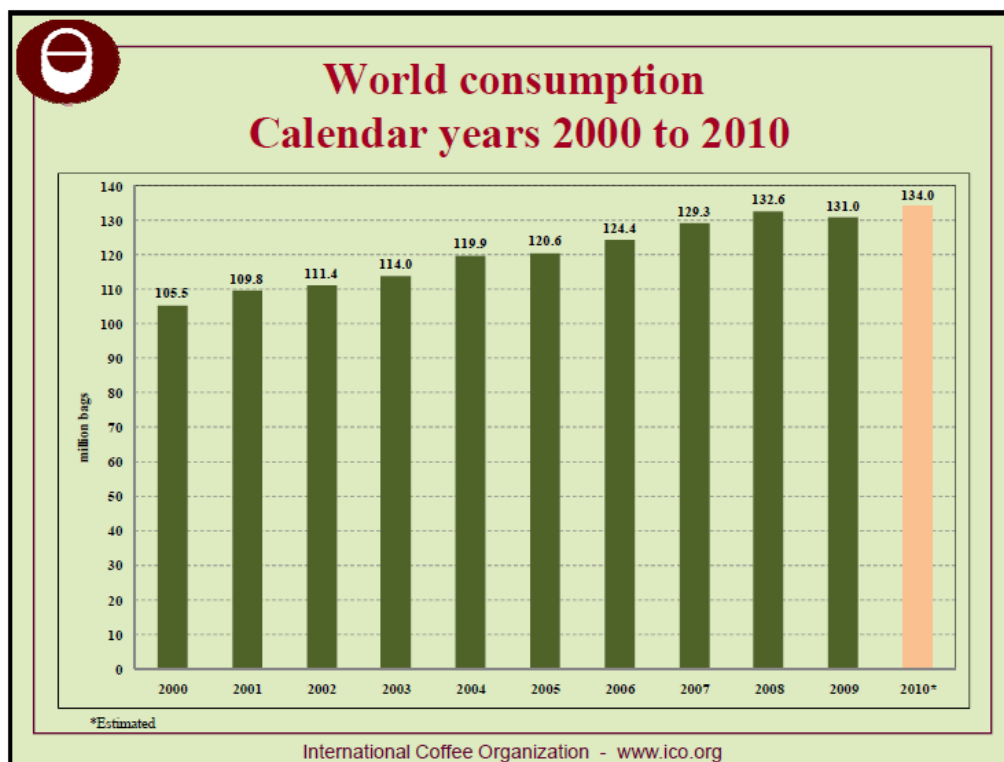


Figura 4 - Consumo Mundial de Café entre 2000 e 2010 (SETTE, 2011)

Considera-se que o consumo de café envolve os três seguintes tipos de mercado (SETTE, 2011):

- **Mercado Tradicional** – União Europeia, Japão e Estados Unidos da América.
- **Países Produtores** – Brasil, Indonésia, Etiópia, México, Índia e Outros.
- **Mercados Emergentes** – Rússia, Argélia, República da Coreia, Ucrânia, Austrália e África do Sul.

Entre 2000 e 2010 houve um aumento da taxa de crescimento no consumo de café mundial sobretudo à custa do aumento de consumo dos países produtores (Quadro 1).

Nos mercados tradicionais, o país com maior taxa de crescimento foi o Reino Unido (+2,9%), nos países produtores foi a Indonésia (+7,2%) e nos mercados emergentes foi a Ucrânia (+23,6%) (SETTE, 2011).

Quadro 1 - Consumo de café (mil sacos de 60kg) entre 2000 e 2010 (SETTE, 2011)

Mercados	2000	2010*	Taxa de Crescimento (%)
Tradicional	63 367	70 834	+1,1
Países Produtores	26 385	40 283	+4,3
Emergentes	15 750	22 883	+3,8
Mundial	105 502	134 000	+ 2,4

*Estimativa

2.2. Em Portugal

2.2.1. Importação de Café Verde

Segundo EUROPEAN COFFEE FEDERATION (ECF) (2010) Portugal importou, em 2009, 41 983 mil t (699 715 sacas) de café verde não descafeinado, o que representou um aumento de 0,5% relativamente a 2008, durante o qual foram importadas 41 782 mil t (696 358 sacas). Os principais fornecedores estão indicados no Quadro 2.

Quadro 2 - Importação de café verde não descafeinado por Portugal entre 2007 e 2009 (ECF, 2010)

Países de Origem	2007		2008		2009	
	Sacas	%	Sacas	%	Sacas	%
Vietname	107.773	15,0	101.832	14,6	119.760	17,1
Brasil	121.695	17,0	95.017	13,6	98.158	14,0
Uganda	67.328	9,4	80.825	11,6	89.877	12,8
Camarões	62.622	8,7	61.365	8,8	77.465	11,1
Índia	58.645	8,2	52.920	7,6	48.798	7,0
Honduras	45.985	6,4	48.362	6,9	47.975	6,9
Costa do Marfim	63.498	8,9	38.112	5,5	26.593	3,8
Indonésia	20.417	2,8	14.968	2,1	25.300	3,6
Colômbia	43.728	6,1	36.060	5,2	22.830	3,3
Costa Rica	21.107	2,9	34.055	4,9	22.363	3,2
Guatemala	22.528	3,1	25.213	3,6	20.093	2,9
Laos	12.060	1,7	22.153	3,2	15.175	2,2
Nicarágua	12.025	1,7	18.317	2,6	14.695	2,1
Timor-Leste	1.053	0,1	3.760	0,5	7.180	1,0
Tanzânia	1.900	0,3	1.772	0,3	5.520	0,8
Outros	252.335	35,2	256.038	36,8	217.682	31,1
Total	716.383	100,0	696.358	100,0	699.715	100,0

Entre 2007 e 2009, o Vietname, o Brasil, o Uganda e os Camarões mantiveram a sua posição como os maiores fornecedores de café. Em 2009 a Índia, embora continue a ser o quinto maior fornecedor, mantendo a sua posição relativa ao ano 2008, teve uma diminuição de 0,6 % de sacas exportadas para Portugal.

2.2.2. Comércio Externo

O Quadro 3 apresenta as transacções de café, verde e torrado, que Portugal realizou com outros países em 2008 e 2009 (ECF, 2010)

Quadro 3 - Transacções internacionais de café verde e torrado (t) de Portugal (ECF, 2010)

	Café Verde		Café Verde Descafeinado		Café Torrado		Café Torrado Descafeinado	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Importação								
De países da U.E.	39 644	40 203	57	0	710	950	107	132
De países fora da U.E.	2 138	1 780	1 474	2 043	4 354	3 698	177	178
Total	41 782	41 983	1 530	2 043	5 064	4 648	284	310
Exportação								
Para países da U.E.	59	75	0	0	736	809	15	28
Para países fora da U.E.	20	22	0	0	5 735	6 398	555	541
Total	78	96	0	0	6 471	7 207	570	569

Os valores relativos às importações mostram que Portugal compra principalmente café verde, sendo o café torrado descafeinado o produto importado em menores quantidades. Os valores das exportações indicam que Portugal vende maiores quantidades de café torrado, principalmente para países fora da União Europeia e, relativamente a café verde descafeinado, Portugal não exportou tal produto em 2008 e 2009.

De acordo com a ECF (2010) os principais países fornecedores de café verde descafeinado, em 2009) foram a Alemanha (70,1%) seguida da Espanha (29,2%); Os principais países fornecedores de café torrado, incluindo o descafeinado, foram Itália (36,4%), Espanha (22,4%), Suíça (21,4%) e Alemanha (16,9%).

2.2.3. Consumo

Entre 2000 e 2009, consumo de café verde oscilou entre 646 394 e 721 363 sacas, embora o consumo de café, quer expresso em nº total de sacas quer em *per capita*, apresente uma tendência de aumento entre 2005 e 2009 (Figuras 5 e 6).

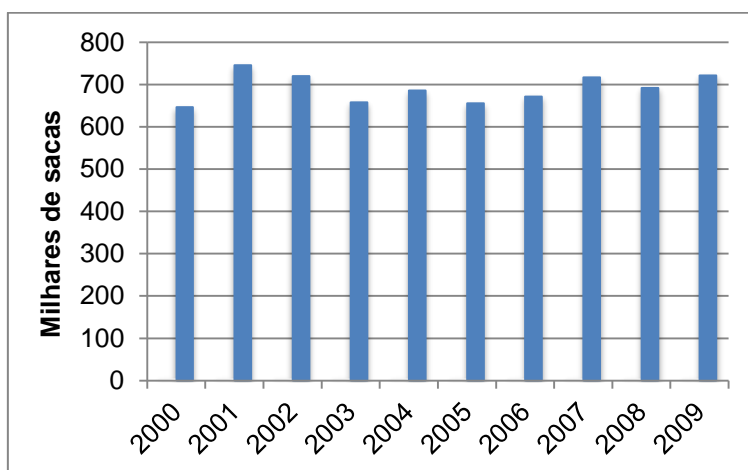


Figura 5 - Consumo de Café Verde em Portugal entre 2000 e 2009 (ECF, 2010)

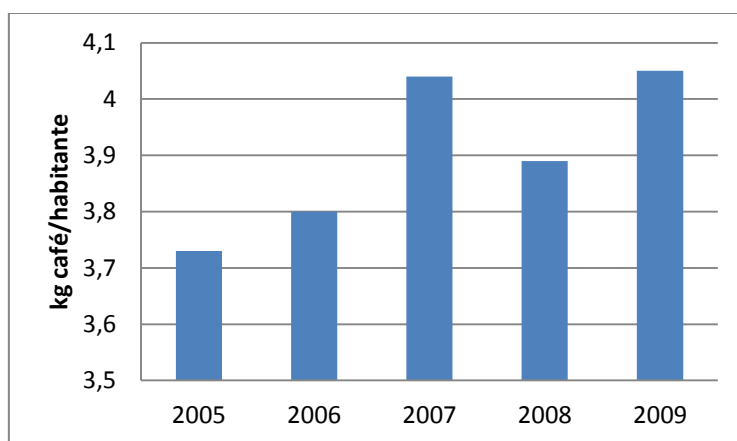


Figura 6 - Consumo *per capita* de café verde em Portugal entre 2005 e 2009 (ECF, 2010)

3. O Cafeeiro

O cafeeiro pertence ao género *Coffea* da família da *Rubiaceae*, a qual inclui 500 géneros e mais de 6000 espécies. Embora haja algum desacordo, o número de espécies pertencentes a *Coffea* varia entre 25 e 100 (COFFEERESEARCH, 2011a). A espécie *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café robusta) são as que mais se destacam quanto ao seu valor comercial. Cerca de 75% do café comercializado no mundo é do tipo arábica enquanto 25% corresponde ao tipo robusta (ILLY *et al.*, 1998).

3.1. *Coffea arabica* L.

Esta espécie é geralmente conotada como sendo de maior qualidade. Contudo, as características da bebida, a que dá origem, dependem da região de produção e da tecnologia utilizada na obtenção do café verde. O Brasil e a Etiópia, por exemplo, produzem um café designado de natural (de terreiro). Já a Colômbia, a Guatemala, a Honduras, a Índia e o México, produzem café arábica tipo suave (ANJOS, 2005).

As plantas desta espécie, normalmente podadas de forma a atingirem apenas 8 metros de altura, são arbustos grandes com folhas ovaladas verde-escuras, sendo geralmente cultivadas em altitudes elevadas, onde infestações por insectos e doenças são menos prevalentes. Os frutos amadurecem entre 7 a 9 meses (ZECUPPA WHOLESALE COFFEE, 2011; ICO, 2011b). O grão é azulado ou esverdeado, com uma forma achatada e fenda longitudinal.

A espécie arábica confere à bebida um aroma intenso e complexo e sabor levemente ácido, frutado e doce (NUTRICAFÉS, 2009a; ICO, 2011b).

3.2. *Coffea canephora* L.

Esta espécie tem origem na região central de África, de clima quente e húmido, dominando em regiões de baixa altitude. Os maiores produtores de café robusta são o Vietname, a Indonésia, a Costa do Marfim, o Uganda e Camarões. A planta caracteriza-se particularmente pela sua resistência a doenças e pragas (TEIXEIRA, 1999; ILLY *et al.*, 1998).

Os frutos levam até 11 meses para amadurecer e os grãos têm cor de canela e forma arredondada, tendendo a ser, comparativamente ao café arábica, menores e mais amargos (ZECUPPA WHOLESALE COFFEE, 2011).

Esta espécie confere à bebida um aroma ligeiro, corpo intenso, creme, amargor (tem mais do dobro da cafeína do que o café arábica) (NUTRICAFÉS, 2009a).

4. Do fruto à chávana

4.1. A tecnologia pós-colheita e a obtenção do café verde

Após a colheita, há uma série de operações tecnológicas destinadas a preparar o fruto do café para a venda no mercado. Normalmente as operações envolvidas podem ser agrupadas em dois sistemas tecnológicos generalizadamente designados por via seca e por via húmida. A principal característica da primeira tecnologia é a secagem dos frutos completos e o da segunda é uma despulpagem dos frutos seguida de uma “fermentação” do café despulpado (FERRÃO, 2009).

Via Seca

Este processo tecnológico é o mais simples e antigo que se conhece para o café (CORREIA, 1990). Consiste essencialmente na secagem dos frutos inteiros, seguida pelo descasque, realizado durante o benefício, para a obtenção do café verde.

Na secagem, as cerejas de café são colocadas ao sol a secar, utilizando-se áreas cimentadas ou de tijoleira (eiras de secagem) ou tabuleiros com fundo de rede que assentam em cavaletes. Podem também ser usadas máquinas de secagem artificial, que normalmente complementam a secagem natural, sendo esta tecnologia usada caso o clima não garanta uma secagem ao sol de forma eficiente (CLARKE, 1987; CARDOSO, 1994).

O descasque é usado para remover as cascas secas do café coco após a secagem, como forma de libertar os grãos de café. A pele de prata, camada constituinte do grão, é de difícil remoção pela secagem por via seca (CLARKE, 1987).

Via Húmida

Este processo é mais sofisticado do que a tecnologia por via seca e geralmente leva à obtenção de um café de melhor qualidade, o que se traduz num produto de preço superior (CLARKE, 1987). A água é o veículo de condução de toda a massa de café até se atingir a fase de secagem. A disposição de todo o equipamento tem de ser em degraus de modo a permitir que a massa de café passe de operação em operação apenas por acção da força da gravidade, conduzida pela água (CLARKE, 1986).

A separação densimétrica de frutos mal formados e danificados, bem como pedras, folhas e ramos, é a primeira etapa do processo por via húmida. A etapa seguinte, a despulpagem, consiste essencialmente em remover a polpa do fruto, que recobre as sementes. Caso não se tenha procedido a uma pré-separação dos frutos por tamanhos, costuma-se repetir a despulpagem (repasse) de modo a tratar os que ficaram intactos na primeira passagem (CARDOSO, 1994).

A “fermentação”, processo seguinte, é uma operação importante para remover principalmente a mucilagem aderente, deixando apenas o pergaminho a cobrir os grãos. Para tal estes são

colocados em tanques de fermentação onde máquinas retirarão a mucilagem através de reacções químicas e de agitação mecânica em meio aquoso, ou então através de meios mecânicos (CARDOSO, 1994).

Após a fermentação, o café é geralmente lavado, com o objectivo de interromper as reacções enzimáticas desenvolvidas, ocorrendo na lavagem a separação mais cuidada do café pergaminho dos restos de polpa e materiais estranhos (CARDOSO, 1994; CORREIA, 1995).

Os terreiros de secagem não podem ser de terra batida uma vez que existe perigo de se transmitir gosto terroso à infusão, visto que o endocarpo do fruto ficaria em contacto directo com a superfície do terreiro (CORREIA, 1990). A secagem, em zona com pouca humidade relativa do ar e fraca nebulosidade, pode completar-se numa semana, noutros casos pode prolongar-se até ao dobro do tempo (CARDOSO, 1994).

Uma vez desidratado, até 12-13% de humidade, o café é descascado e limpo com o objectivo de libertar as sementes do endocarpo (café pergaminho) ou do exocarpo (café coco), podendo ainda ser submetido à acção de máquinas de polimento, de modo a complementar a remoção da película que envolve as sementes (pele de prata), conferindo-lhes uma aparência brilhante e, consequentemente, melhorar o seu aspecto comercial (CARDOSO, 1994; CORREIA, 1995).

De modo geral, o produto resultante da via húmida (café lavado) é de melhor qualidade do que o obtido pela via seca (café natural). Contudo, é de mais difícil execução e acaba por ser mais dispendioso, o que pode condicionar a sua escolha (CORREIA, 1990).

Embora, teoricamente, qualquer espécie de café possa ser preparada por qualquer das tecnologias, usualmente recorre-se à via húmida para o café arábica, e à via seca para o café robusta, assim como para o café arábica brasileiro (CLARKE, 1987; CORREIA, 1990).

4.2. A produção de café torrado

A produção de café torrado é efectuada, tendencialmente, nos países consumidores pois, após a torra o café perde rapidamente as suas características de *flavour*. Esta produção é realizada através de um conjunto de etapas representadas na Figura 7.



Figura 7 - Diagrama da produção do café torrado moído

4.2.1. Recepção e Descarga de Café Verde

O café costuma chegar aos países consumidores em sacas de juta de 60 kg, sendo descarregado e armazenado nas empresas de torrefacção do café. É fundamental que este venha correctamente acondicionado de modo a que não haja perda de café durante o transporte, contaminações ou ganho de humidade. À chegada das empresas de torrefacção, as sacas são pesadas e colocadas em paletes, sendo retiradas amostras, pelo Controlo de Qualidade, de modo a confirmar se o café está nas condições desejadas/legisladas.

4.2.2. Armazenamento do Café Verde

É necessário ter-se em consideração o tipo de materiais que se utilizam na estrutura de um armazém de modo a reduzir o índice de permeabilidade térmica e hídrica como forma de defender o café de flutuações térmicas e higrométricas elevadas. Dentro do armazém não se devem verificar alterações ambientais muito acentuadas. Normalmente as paredes são pintadas de branco ou cores claras e tintas reflectoras, de modo a evitar subidas de temperaturas no interior do armazém nos períodos de maior calor. Este deverá possuir janelas ventiladoras para se fazer a regulação da humidade relativa no seu interior, ou ventiladores ao longo das paredes e junto ao pavimento, para se dar a entrada do ar exterior sempre que necessário. A cobertura deverá possuir características isolantes ao calor e à humidade. O pavimento deve ser impermeável e reforçado de modo a suportar

as pressões exercidas pelas pilhas de paletes, e pelos veículos que se movimentam dentro dele. Deverá também apresentar uma ligeira inclinação para que haja drenagem das águas de lavagem e para evitar a entrada de água vinda do exterior (BARTOLOMEU, 1997; FERRÃO, 2009).

O café verde transportado em sacas de juta é empilhado em paletes, colocado em racs (estrutura metálica de suporte), umas sobre as outras, separadas por corredores, para que o café possa ser vigiado. As pilhas necessitam de ficar afastadas das paredes para evitar a fixação de humidade por contacto (FERRÃO, 2009).

4.2.3. Limpeza

Antes do café verde ser torrado, tem de ser sujeito a uma limpeza de modo a que se proceda à eliminação de algumas impurezas que possam afectar a torra e prejudicar a qualidade do produto final. Pode ocorrer inflamação das impurezas e, posteriormente, através da sua combustão, haver introdução de sabores estranhos no café. Por outro lado, as pedras e metais podem danificar as peças do moinho, sendo necessário utilizar crivos vibradores, com corrente forçada de ar, para arrastar os materiais mais leves e mais susceptíveis de ficarem retidos nos crivos, e usar ímanes para separar as peças metálicas (FERRÃO, 2009).

4.2.4. Torra

A torra é o processo mais importante e determinante na qualidade do café. Nesta etapa o interior do grão vai sendo sujeito a temperaturas elevadas (entre os 200 e 250°C) durante 6 a 30 minutos, consoante o tipo de café. Ocorre uma destilação a seco (pirólise), com aumentos de temperatura contínuos, acompanhada de modificações químicas e físicas. As modificações químicas, fundamentais em termos de qualidade do produto, resultam na destruição, transformação e formação de compostos do grão. As físicas são essencialmente de natureza volátil e conferem o *flavour* característico do café torrado. Caso se ultrapasse as temperaturas estipuladas, o café começa a perder as suas qualidades, devido à perda progressiva dos compostos voláteis ou devido à formação de uma massa carbonosa, sem qualquer valor comercial. A intensidade da torra é condicionada pela temperatura e tempo de duração (FERRÃO, 2009).

Actualmente é possível recorrer a meios sofisticados, como a avaliação instantânea da perda de massa e/ou evolução da cor, de forma a assegurar que o tempo de torra é o mais indicado para cada lote (CORREIA, 1995).

4.2.5. Arrefecimento

Após a torra os grãos devem ser arrefecidos de modo a impedir uma sobretorra (BELITZ *et al.*, 1988). O arrefecimento pode ser efectuado através de injeção de água, podendo prosseguir num

arrefecedor por passagem de uma corrente de ar e agitação (NUTRICAFÉS, 2009b). Este processo faz baixar bruscamente a temperatura e simultaneamente impede a perda dos compostos voláteis.

4.2.6. Confecção dos Lotes

Nesta etapa, também conhecida por “blendagem”, faz-se a mistura de cafés de diferentes origens. A mistura promove a constituição de lotes, *blends*, com as características desejadas pela empresa de torrefacção, com o objectivo de enaltecer os melhores atributos dos cafés utilizados, sem nunca esquecer as preferências dos consumidores.

FERRÃO (2009) sugere que se deve proceder à confecção dos lotes após o processo de torra, devido aos diferentes tempo de torra necessários para os vários tipos de café, ou seja, far-se-á a torra das diferentes origens em separado e, posteriormente, se procederá à “blendagem”. Porém, há quem defenda que a confecção dos lotes deva ser feita antes da torra do café verde, caso as diferenças, entre os diversos cafés que compõem o lote, sejam pequenas; de modo a beneficiar os cafés de qualidade inferior (café robusta), pois as temperaturas de torra fixam mais facilmente os aromas do café arábica quando este é misturado com outro na torra; visto o café torrado ser facilmente quebrado, a blendagem após torra poderia levar à fragmentação de café que se pretende embalar em grão.

4.2.7. Moenda

A moenda tem como objectivo aumentar a superfície de contacto entre a água e o café moído. Assim é facilitada a transferência de substâncias solúveis e emulsionáveis para a bebida, ao mesmo tempo que ocorre a ruptura dos tecidos e células, com o consequente desprendimento do dióxido de carbono e de substâncias voláteis (ANDUEZA *et al.*, 2003).

Os grãos não podem ser moídos imediatamente após a torra, uma vez que estão muito brandos e seriam inconvenientemente esmagados. Assim, só quando estão correctamente duros e estaladiços é que poderão ser moídos (NUTRICAFÉS, 2009b).

É amplamente aceite que a moenda do café se classifica em “grosseira”, “mediana” e “fina”, consoante as dimensões das partículas finais. A escolha do tipo de moenda depende principalmente do equipamento que será usado para se obter a bebida (FERRÃO, 2009). Um grau de moenda excessivamente fino poderá dificultar a extracção da bebida, devido a aglomeração e insuficiente “molhabilidade” das partículas. Por outro lado, caso o grau de moenda seja grosseiro, pode igualmente decrescer a extracção, pois o volume específico das partículas torna-se insuficiente para reter a água e, consequentemente, permitir a solubilização e a emulsificação de compostos do café (ANDUEZA *et al.*, 2003).

Segundo NUTRICA FÉS (2009b), como forma de assegurar que a moenda está a ser feita conforme previsto, é necessário verificar o ponto de moenda através da medição do tempo de extracção do café. Este consiste no tempo que decorre desde que o café começa a verter para a chávena até que pare. Caso o tempo de extracção seja muito rápido significa que o grão está moído mais grosseiramente, logo, oferece menor resistência à passagem da água. Por conseguinte, é necessário diminuir o ponto de moenda, fechando assim mais a malha e tornando as partículas mais pequenas. Caso o tempo de extracção seja muito lento faz-se o procedimento contrário.

Como o grau de moenda depende do processo que será seguido na confecção da bebida, as embalagens devem conter o grau de moenda (FERRÃO, 2009).

4.2.8. Embalagem do Café Torrado

É necessário recorrer-se ao embalamento do café pois é indispensável que haja um sistema que permita aumentar a sua vida útil de modo a que chegue ao consumidor em óptimas condições (GALOTTO, 1996). GUTIÉRREZ (1996) afirma que, actualmente, se utilizam embalagens constituídas por “materiais complexos” que resultam da união de dois ou mais materiais, com atributos que se complementam entre si, dando origem a um material com características específicas em função da necessidade de conservação, processo de embalamento e comercialização do produto.

A principal função da embalagem é garantir a estanquicidade desta, impedindo que, através das suas paredes, passem para o exterior os aromas do café, se dê a entrada de aromas exteriores e se incorporem, no café, constituintes do material da embalagem e humidade. O material que compõe as embalagens deve reduzir ao mínimo a passagem dos raios ultravioleta, de modo a minimizar a oxidação; deve ser naturalmente seco, inodoro, inócuo, não contendo vestígios de metais pesados ou outros que possam induzir modificações à qualidade do produto acabado; deve ser resistente ao manuseamento (ruptura ou perfuração), à pressão de gases como o dióxido de carbono, libertado pelo café, e aos gases inertes adicionados em determinados tipos de acondicionamento (FERRÃO, 2009). Pode realizar-se uma desgaseificação como forma de retirar o conteúdo gasoso na embalagem, impedindo desta forma que este interaja com o café, alterando-o. Existem diversos tipos de embalagem para acondicionar o café torrado.

Embalagens *Triplex*

Segundo BARTOLOMEU (1996), esta embalagem, embora não seja completamente estanque, é a melhor embalagem para o café em termos de custo/qualidade. As embalagens *Triplex* são fabricadas tendo como base um material composto por três camadas sobrepostas de diferentes materiais com propriedades complementares:

- Polietileno (PE) – camada mais interna que entra em contacto com o café;
- Alumínio (Al) – camada intermédia que oferece barreira à luz e aos gases, nos dois sentidos;

- Poliéster (PET) ou Polipropileno (PP) – camada mais externa que entra em contacto com o ambiente.

Relativamente ao PP, o PET apresenta melhores características para o café devido à sua permeabilidade ao dióxido de carbono, impermeabilidade ao oxigénio e humidade, além de ser mais resistente ao calor de soldadura, o que contribui para que seja um produto mais caro (BARTOLOMEU, 1996; FERRÃO, 2009)

As embalagens *triplex*, muitas vezes, têm incorporado, uma válvula unidireccional que impede a entrada de oxigénio e permite a saída de dióxido de carbono, libertado pelo café (NUTRICAFÉS, 2009b).

Embalagens de Folha de Flandres

Estas embalagens envernizadas são estanques à água, ar e compostos voláteis, permitindo uma conservação do café mais alargada; são mais forte e resistentes às pressões internas e externas, podendo ser novamente seladas com tampas.

Depois de cheia com o café, é colado um disco de folha de alumínio no topo da embalagem e posteriormente é aplicada uma tampa soldada para manter a estanquidade desejada.

As embalagens podem ser usadas para manter o café numa atmosfera de gás inerte, de modo a evitar a acumulação de gases prejudiciais, como o oxigénio. Para isso é necessário deixar-se um espaço-de-cabeça, sendo posteriormente induzido um vácuo parcial e adicionado azoto dentro da embalagem (BARTOLOMEU, 1996; FERRÃO, 2009).

Embalagens de Vidro

São as que podem garantir uma maior estanquidade e redução das reacções entre o café e a embalagem. Porém, esta é mais cara e de difícil manuseamento dado a fragilidade do vidro, sendo também mais pesada. A embalagem, devido à libertação de gases, que se tende a acumular, nomeadamente o dióxido de carbono, pode opar o vidro e, em casos extremos, rebentar caso o isolamento seja eficaz (FERRÃO, 2009).

Embalagens a Vácuo

O vácuo de alta ou baixa pressão, existente nestas embalagens, tem como objectivo remover os gases e baixar a pressão parcial do oxigénio, que resultará numa pequena quantidade deste gás disponível para as reacções químicas com o café (FLOROS, 1990). As embalagens sob vácuo para café estão aprovadas devido à sua forma estável, em que o oxigénio residual apenas pode causar

reduzidas perdas de *flavour*. Qualquer evolução substancial de dióxido de carbono dentro da embalagem ou entrada de ar, fará com que a embalagem perca as suas propriedades.

5. Composição físico-química e bioquímica do café verde

A composição química do café verde é influenciada por diversos factores tais como as características genéticas, condições edafo-climáticas, condições culturais e tecnologia pós-colheita.

No Quadro 4 estão representados alguns compostos do café verde arábica e robusta e sua percentagem relativamente à composição total.

Quadro 4 - Composição do grão de café verde (% massa seca) (SMITH, 1989)

Constituintes	Café Arábica	Café Robusta
Minerais	3,0 – 4,2	4,0 – 4,5
Cafeína	0,9 – 1,2	1,6 – 2,4
Trigonelina	1,0 – 1,2	0,6 – 0,75
Lípidos	12,0 – 18,0	9,0 – 13,0
Ácidos Clorogénicos	5,5 – 8,0	7,0 – 10,0
Ácidos Alifáticos	1,5 – 2,0	1,5 – 2,0
Oligossacáridos	6,0 – 8,0	5,0 – 7,0
Polissacáridos	50,0 – 55,0	37,0 – 47,0
Aminoácidos	2	2
Proteína	11,0 – 13,0	11,0 – 13,0

5.1. Água

Para POISSON (1979), o teor de água do café verde varia muito de amostra para amostra e depende principalmente do tipo de tratamento a que é submetido, bem como das condições de armazenamento. A água é um dos constituintes mais importantes do grão de café e, caso seja preparado por via seca, via húmida, ou qualquer outro tipo de sistema, tem de ser seco de modo a que os valores de humidade não excedam os 13% (nível de segurança). Este deve ser mantido em locais onde não haja aumento do teor de humidade através de fixação da humidade atmosférica. Sabe-se que, para valores superiores a 13%, a sanidade dos grãos é posta em causa visto o café se tornar mais susceptível a ataques por microrganismos, nomeadamente bolores, e insectos, assim como também se torna mais propenso a alterações de ordem química que se reflectirá no *flavour* do produto final (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

O grão de café tem compostos coloidais hidrofílicos com grande capacidade de fixar água, levando a que, parte da água existente no grão esteja “livre” (água higroscópica), sendo esta rapidamente eliminada por secagem, enquanto outra parte é de difícil eliminação visto estar

“combinada”. Cerca de 1% da água encontra-se fortemente combinada, 4% fracamente combinada e 5% com baixa mobilidade (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.2. Glúcidos

O grão de café é constituído, em cerca de metade da sua massa, por glúcidos de diferentes tipos e graus de condensação, funcionando como principais substâncias de reserva (FERRÃO, 2009).

Os monossacáridos representam cerca de 1% da matéria seca, dos quais fazem parte a glucose e vestígios de frutose, rafinose, manose, galactose, ribose e ramnose. Alguns destes glúcidos aumentam os seus teores após a torra, resultado da decomposição de glúcidos mais complexos. O café arábica tem, em termos gerais, maiores teores de glúcidos que o robusta (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

Relativamente aos oligossacáridos, o composto dominante é a sacarose que, no caso do café robusta, pode chegar até 95% do total dos oligossacáridos, embora os seus valores possam variar. Têm sido também encontrados, em quantidades vestigiais, compostos como a estaquiose e rafinose. Os compostos deste grupo são importantes pois interferem na qualidade do café, por serem afectados pela torra, havendo formação de compostos responsáveis pelo *flavour* e cor do grão, por formarem pigmentos e outros produtos, exibidos pela caramelização (FERRÃO, 2009).

Os polissacáridos são a fracção quantitativamente mais importante dos glúcidos e podem variar entre 40-50% em termos de matéria seca do grão de café verde. Estes compostos são frequentemente designados pelo nome geral de glicanas do monossacárido original, glucanas (da glucose), arabanos (da arabinose). A fracção maior é ocupada pela celulose (polímero de cadeia longa) e por hemiceluloses (polímero de cadeia curta). TRUGO (1985) refere que após hidrólise, provocada pela torra, estes compostos são fragmentados dando origem a açúcares mais simples como a galactose, a glicose, e a arabinose, contribuindo para um aumento do extracto aquoso, por solubilização dos compostos (FERRÃO, 2009).

5.3. Lípidos

Os lípidos são constituídos por 75% de triglicéridos, ácidos gordos livres, ésteres de álcoois, diterpenos, esteróis, ésteres de esteróis e de ácidos gordos, tocoferóis, fosfatídeos e os derivados da triptamina (FERRÃO, 2009).

POISSON (1979) considera que os lípidos podem ser importantes para a definição da qualidade do café pois a sua alteração facilmente conduz a um aumento da acidez do grão que se repercutirá nas características organolépticas após a torra (WURZIGER, 1963; FOURNY, 1983).

Caso o café verde esteja armazenado nas condições adequadas, consegue manter as suas características, não se verificando alterações muito significativas na composição da gordura. Isto

deve-se à existência no grão, de substâncias com propriedades antioxidantes, nomeadamente os tocoferóis, os fenóis e as ceras. No entanto se os grãos não estiverem bem acondicionados, a cadeia carbonada dos ácidos gordos pode decompor-se originando hidrocarbonetos alifáticos, muitos dos quais voláteis (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.4. Proteína

As proteínas representam um dos constituintes mais importantes dos tecidos vegetais pois, em muitas sementes, representam a principal substância de reserva. No caso do grão de café, são a celulose e hemicelulose a desempenhar esse papel, contudo as proteínas acabam por ser importantes porque, durante o processo de torra, são sujeitas a transformações que promovem o aparecimento de novos compostos que poderão influenciar o *flavour* da bebida (FERRÃO, 2009)

Os teores de proteína no grão de café, referidos por diversos autores, são muito variáveis, devido às dificuldades de extracção. Quase todos os valores referenciados se baseiam na determinação do teor de azoto total que é multiplicado pelo factor 6,25, dando origem ao teor de “proteína bruta”, o que também engloba teores de azoto de compostos não proteicos. Porém CORTE DOS SANTOS (1971) refere que são feitas correlações entre a cafeína e os compostos azotados ou entre estes e a trigonelina, resultando num teor que ronda os 11,5%.

A proteína do grão de café verde divide-se, em partes sensivelmente iguais, numa fracção solúvel (albumina) e noutra fracção insolúvel na água. POISSON (1979) afirma que se verificou que os ácidos glutâmico e aspártico existem em grande quantidade e que a histidina e os aminoácidos sulfurados existem em quantidades inferiores, o que resulta, no café, num fraco poder alimentar (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.5. Aminoácidos Livres

Os aminoácidos livres, durante a torra, intervêm na formação do *flavour* do café torrado (FERRÃO, 2009).

CAMPOS (1973) e PEREIRA (1973) defendem a utilização da composição de aminoácidos livres para a classificação quimiotaxonómica dos cafeeiros, apontando a arginina, a fenilalanina e a tirosina como sendo características do café robusta e o ácido pipecólico e o triptofano do café arábica (CORREIA, 1990).

5.6. Cafeína

É à cafeína (1,3,7-trimetilxantina) que o café deve as suas propriedades estimulantes, embora haja teores vestigiais de outras metilxantinas, como a teobromina e a teofilina.

No grão de café verde, a cafeína encontra-se maioritariamente combinada, formando compostos relativamente complexos. KELLER (1972) verificou que o teor de cafeína é mais elevado nos frutos verdes (1,6% na massa seca) e que baixa posteriormente para valores de 0,24%. Contudo, com o aproximar da maturação, notou-se novo aumento nas sementes. Isto veio confirmar que existe uma migração da cafeína do pericarpo para a semente, aquando da maturação (CORREIA, 1990).

O teor de cafeína, bem como o seu efeito estimulante, depende da espécie, variedade e condições de cultura. Entre os cafés mais utilizados, o café robusta tem teores mais elevados de cafeína que o café arábica, logo maior poder estimulante (FERRÃO, 2009).

5.7. Trigonelina

A trigonelina (metilbetaína do ácido nocotínico) faz parte da composição do grão de café e actua no organismo de uma forma semelhante à cafeína, embora de uma forma mais atenuada e menos tóxica. Segundo YERANSIAN (1963) o café arábica tem 1% de trigonelina enquanto o café robusta tem 0,75%. Este composto, que apresenta uma actividade fisiológica baixa, actua fundamentalmente a nível do sistema nervoso central e dos intestinos. Reconhece-se que a trigonelina tem pouca influência na qualidade final da bebida, na medida em que transmite ao café um sabor menos amargo que a cafeína. Contudo, os produtos que se formam devido à sua degradação têm importância na qualidade da bebida (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009)

5.8. Ácidos Orgânicos

No grão de café têm sido detectados ácidos orgânicos como o ácido acético, oxálico, oxalacético, pirúvico, oxipirúvico, sucínico, oxalasuccínico, málico, cítrico, tartárico e láctico, como resultado do metabolismo celular usual. Estes podem representar um índice de qualidade visto que uma má tecnologia de campo (principalmente na tecnologia por via seca) ou um mau armazenamento, poderá provocar alterações significativas nas percentagens relativas de cada um deles (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.9. Ácidos Fenólicos

Neste grupo incluem-se os ácidos fenólicos livres, presentes em quantidades vestigiais, e ácidos fenólicos esterificados, como o ácido quínico. Os ácidos clorogénicos, que existem essencialmente sobre a forma de dépsidos (ésteres do ácido quínico) são os mais importantes (CORREIA, 1990). Os ésteres dos ácidos clorogénicos desempenham um papel na qualidade do café verde, torrado, extractos de café e bebida, para a qual passam nas suas formas solúveis. Estes têm uma baixa toxicidade e baixo poder alérgico. O café arábica possui 5-8% de ácidos clorogénicos enquanto o café robusta possui 7-10% (FERRÃO, 2009).

Os ácidos clorogénicos possuem os seguintes isómeros: ácidos cafeoiquínicos (ésteres do ácido cafeico com o ácido quínico), ácidos dicafeioiquínicos (ésteres com dois radicais de ácido cafeico e um ácido quínico), ácidos feruloiquínicos (ésteres do ácido ferúlico e do ácido quínico), ácidos *p*-cumaroiquínicos (ésteres do ácido cumárico e do ácido quínico) e ácidos cafeoiferuloiquínicos (ésteres dos ácidos cafeico, ácido ferúlico e ácido quínico). Estes possuem, entre si, afinidade química (FERRÃO, 2009).

Os ácidos clorogénicos estão presentes em todos os vegetais e a condensação, por efeitos das polifenoloxidasas, dá origem a compostos castanhos, através da oxidação e formação de respectivas *o*-quinonas, que se combinam com proteínas nos tecidos celulares. AMORIM *et al.* (1975) e POISSON (1977) referiram que a presença de ácidos clorogénicos e da polifenoloxidase, no grão de café, assim como a sua correlação com a cor do grão, podia ser apontada como um parâmetro importante para a qualidade do produto. (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.10. Minerais

O teor de minerais do café verde ronda os 4% relativos à matéria seca. O potássio é o elemento maioritário com 40% do total (PERALTA, 1973; CLARKE, 1976). O cálcio e o magnésio encontram-se em teores semelhantes entre si, mas inferiores aos do potássio, assim como o fósforo e o enxofre.

Em termos estatísticos, não existe diferenças significativas entre o teor de minerais do café arábica (média de 3,98%) para o café robusta (média de 4,14%) (FERREIRA *et al.*, 1971; CLARKE e WALKER, 1975). Todavia, torna-se evidente que os cafés tratados por via seca são mais ricos em minerais do que os tratados por via húmida, independentemente da sua origem botânica e geográfica (CORREIA, 1990). A riqueza do terreno em minerais assimiláveis, as fertilizações e algumas práticas culturais podem induzir modificações, tanto qualitativas como quantitativas, na composição mineral do grão de café (CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009).

5.11. Complexo Enzimático

O complexo enzimático existente no grão de café tem como função fazer a decomposição das substâncias de reserva em compostos mais simples, quando se desencadeia o processo germinativo. As elevadas temperaturas, a que ocorre a torra, inactivam estas enzimas devido à sua desnaturação. No café verde, as enzimas α -galactosidase e β -frutofuranosidade interferem na libertação dos açúcares das ligações glicosídicas de que fazem parte, a amilase hidrolisa os amidos, a protease decompõe as proteínas e a lipase hidrolisa as gorduras e promove a libertação de alguns dos ácidos gordos seus constituintes (FERRÃO, 2009). A polifenoloxidase é outra enzima presente no café verde que catalisa oxidações dos ácidos fenólicos que poderão provocar alterações tanto a nível da cor do grão comercial como também induzir alterações organolépticas (CORREIA, 1990).

6. Café Torrado

6.1. Composição físico-química e bioquímica

A composição do café em grão sofre algumas alterações após a torra conforme mostra o Quadro 5.

Quadro 5 - Composição de café torrado (% matéria seca) (SMITH, 1989)

Componente	Café Arábica	Café Robusta
Minerais	3,5 – 4,5	4,6 – 5,0
Cafeína	≈ 1,0	≈ 2,0
Trigonelina	0,5 – 1,0	0,3 – 0,6
Lípidos	14,5 – 20,0	11,0 – 16,0
Ácidos Clorogénicos	1,2 – 2,3	3,9 – 4,6
Ácidos Alifáticos	1,0 – 1,5	1,0 – 1,5
Oligossacáridos	0 – 3,5	0 – 3,5
Polissacáridos	24,0 – 39,0	-
Aminoácidos	0	0
Proteína	13,0 – 15,0	13,0 – 15,0

6.2. Modificações físico-químicas ocorridas durante a torra

A torra é um processo dependente do tempo e da temperatura que induz consideráveis alterações físicas e químicas à estrutura do grão de café.

O *flavour* do café torrado é uma mistura complexa de substâncias voláteis e não voláteis, umas provenientes do café verde que permaneceram inalteráveis com a torra, outras que resultaram de transformações nos constituintes do café verde devido às altas temperaturas de torra (FERRÃO, 2009).

6.2.1. Alterações Físicas

Cor

A alteração física mais evidente é o acastanhamento do grão. Este passa de esverdeado/amarelado, no caso do café arábica, e de acastanhado, no caso do robusta, para castanho-escuro ou mesmo negro, à medida que decorre a torra, devido à caramelização dos açúcares e outras modificações que ocorrem durante as reacções de Maillard, particularmente perceptíveis acima dos 120°C. A cor do café torrado é um índice usado no controlo da qualidade do produto final e referencia qual o ponto óptimo de torra, pois traduz a intensidade das modificações que ocorrem no grão (HO *et al.*, 1993; CORREIA, 1990; FERRÃO, 2009)

Aumento do volume do grão

O aumento do volume do grão é provocado pela pressão dos gases produzidos no seu interior, principalmente devido ao vapor de água, dióxido e monóxido de carbono, cuja expansão conduz à libertação de tensões adquiridas durante a formação ou crescimento do grão. Este aumento de volume começa a manifestar-se quando a temperatura de torra atinge os 150°C. O café arábica aumenta mais de volume (80-100%) que o robusta (30-70%) (ILLY *et al.*, 1998; FERRÃO, 2009).

Resistência à Pressão

Contrariamente ao café verde, o café torrado tem menor resistência elevada à pressão, sendo mais friável, quanto mais elevado for o grau de torra. Desta forma, quando se pretende vender ao consumidor café em grãos inteiros, tem de se ter em atenção se não existem nas embalagens grãos partidos (FERRÃO, 2009).

Textura Interna

O café verde tem uma textura interna compacta, porém, após a torra, adquire uma textura cavernosa, devido principalmente à expansão dos gases que ocorre, no interior do grão, por consequência das altas temperaturas (FERRÃO, 2009).

Perda de Massa

Por efeito da torra, dão-se perdas de massa no grão de café que podem atingir valores entre 14 e 23%. Esta perda é condicionada pelo tipo de torra e sua intensidade, pela origem botânica do café e pela forma como este foi preparado e armazenado posteriormente. A intensidade das modificações no grão aumenta exponencialmente à medida que as temperaturas progridem, tornando-se particularmente intensa acima dos 200°C. A perda de massa pode ter a seguinte origem: libertação do dióxido de carbono; libertação da pele de prata devido ao aumento do volume do grão; perda de compostos voláteis, etc.. ROSA (1980) referencia quebras superiores para o café arábica, comparativamente ao café robusta, muito possivelmente devido ao facto de o café arábica ser mais rico em compostos voláteis.

Perda de Compostos Voláteis

Os compostos voláteis resultam de reacções entre os constituintes do grão. Estes tendem a volatilizar com o decorrer da torra, influenciando o *flavour* do produto final.

6.2.2. Alterações Químicas

Durante a torra dão-se numerosas reacções químicas entre os constituintes do café e reacções entre os constituintes e o ambiente.

Glúcidos

CORREIA (1990) afirma que os glúcidos são a fracção mais representativa do café torrado. A sua maior ou menor solubilidade nas extracções comerciais é um factor fundamental para a determinação do rendimento do café em extracto solúvel. A sacarose sofre caramelização durante a torra dando origem a vários compostos voláteis, libertando vapor de água e dióxido de carbono. A sua degradação, dependente da intensidade da torra, origina glucose e frutose, que ficam disponíveis para a reacção de Maillard e formação de aminoacetona que polimeriza, formando pirazinas e oxazois, constituintes importantes do aroma do café (ILLY *et al.*, 1998).

Os polissacáridos dão origem a polímeros, produtos de condensação, que estabelecem ligações covalentes: com proteínas e aminoácidos, formando melanoidinas (produtos de coloração castanha, característicos da cor do café torrado); com ácidos clorogénicos e produtos da sua degradação; com outros polissacáridos, afectados ou não pela torra (ILLY *et al.*, 1998; FERRÃO, 2009).

Lípidos

Com o decorrer da torra a gordura não sofre grandes alterações, nem qualitativa nem quantitativamente, ocorrendo apenas uma ligeira hidrólise e decomposição com libertação de ácidos gordos livres e formação de componentes voláteis. Por efeito da temperatura de torra, a gordura migra para a superfície do grão, o que pode ser considerado benéfico, na medida em, nesta situação, a gordura poderá funcionar como película isoladora que impede a perda de aromas (ILLY *et al.*, 1998; FERRÃO, 2009). Compostos como os tocoferóis, com grandes propriedades antioxidantes, são significativamente degradados (KADEN, 1966).

Ácidos

VITZTHUM (1975) revela a presença de 34 ácidos alifáticos no café torrado. 15 são ácidos monocarboxílicos saturados voláteis e os restantes são não voláteis. Muitos dos ácidos alifáticos são encontrados em quantidades vestigiais, e muitos nunca conseguiram ser quantificados (CORREIA, 1990). WOODMAN *et al.* (1969) e BLANC (1979) referem que ocorrem perdas globais destes ácidos na ordem dos 15 a 16% numa torra média.

Os ácidos carboxílicos, como o ácido acético, o butírico e o fórmico, são formados a partir da degradação térmica dos glúcidos durante a torra, podendo ocorrer variação do pH da bebida ao longo do processo. O pH inicial para o café preparado por via seca ronda os 6,0; tendo sido sujeito a uma

torra leve, o valor de pH é cerca de 4,9; com uma torra média o valor é 5,1 (ANJOS, 2005). Os ácidos acético, butírico e fórmico aumentam nas primeiras fases da torra e reduzem-se muito nas fases seguintes (FERRÃO, 2009).

DA PORTO *et al.* (1991), referem que os ácidos cítrico, málico, acético, láctico e fumárico têm uma contribuição importante para a acidez total, somente no café verde e sujeito a torras ligeiras. O aumento da acidez, durante a torra, deve-se, não só a estes ácidos, mas também à presença de ácido fosfórico e a outros compostos formados e decompostos durante a torra na reacção de Maillard.

Proteínas e aminoácidos

As proteínas são desnaturadas e degradadas, durante a torra, libertando aminoácidos que participam nas reacções de Maillard e Strecker, com escurecimento e formação de aromas importantes no café (ILLY *et al.*, 1998).

Segundo MACRAE (1985) a reacção mais importante que se verifica na formação de compostos voláteis é a que se dá entre os aminoácidos e os açúcares redutores durante as reacções de acastanhamento (reacções de Maillard). Esta reacção caracteriza-se pela condensação do grupo amino (dos aminoácidos) com o grupo oxidrilo dos açúcares redutores, originando a glucosamina que, devido à sua instabilidade, se transforma num composto que poderá dar origem a uma série complexa de produtos voláteis através de variadas reacções.

PEREIRA (1971) considera que, durante a torra, os aminoácidos livres degradam-se com facilidade, sendo quase totalmente destruídos. No café torrado encontram-se em quantidades vestigiais e é praticamente nula a quantidade destes compostos que passam para a bebida. TRESSL (1980) refere que os aminoácidos se podem destruir por pirólise ou reagir com outros componentes. Muitos dos compostos formados são voláteis e possuem um papel importante no desenvolvimento dos aromas.

Cafeína

CORREIA (1990) sugere que, visto a torra atingir temperaturas acima dos 200°C, valor superior ao ponto de sublimação da cafeína, seria de esperar valores de degradação relativamente elevados. Contudo, essas perdas acabam por ser mais modestas devido à diminuição da massa do grão durante a torra e, segundo MACRAE (1985), atendendo à pressão existente no grão e à baixa difusão de vapores através das suas camadas exteriores, a temperatura do ponto de sublimação da cafeína poderá sofrer um aumento. A cafeína, embora inodora, apresenta um sabor amargo (FERRÃO, 2009).

Trigonelina

A trigonelina, menos amarga que a cafeína, é rapidamente degradada pela torra, dando origem a produtos de enorme importância para a qualidade da bebida. Os teores de trigonelina nos

cafés verdes são muito baixos e, no café torrado, tornam-se vestigiais, havendo perdas na ordem de 50 a 80%. O seu grau de degradação está ligado directamente à temperatura de torra, conforme sugere CLIFFORD (1985). A degradação da trigonelina origina compostos como o ácido nicotínico (niacina), fonte de vitamina PP, N-metilnicotinamida e metilnicotinato, e 29 compostos voláteis, entre os quais piridinas e pirroles e compostos bicíclicos, que contribuem para o *flavour* do café torrado (FERRÃO, 2009).

Compostos Voláteis

A maioria dos compostos voláteis é formada devido à degradação de compostos não voláteis presentes no café verde. Ocorrem fundamentalmente reacções entre aminoácidos livres e açúcares redutores, resultando na formação de glucosato, composto bastante instável que origina numerosos compostos voláteis que, embora não representem mais que 0,1% da massa do café torrado, vão influenciar decisivamente o *flavour* deste (DART *et al.*, 1989; FERRÃO 2009).

A maioria das pesquisas sobre a composição aromática do café começou na década de 60, tendo-se já isolado mais de 800 compostos (GROSH, 1995). Os compostos furanos são os predominantes na composição dos compostos voláteis do café com 16,1%, seguindo as pirazinas com 11,8%, os compostos pirrólicos com 11,0% e cetonas com 10,5% (FLAMENT *et al.*, 1988).

7. O envelhecimento do café torrado

Imediatamente após o processo de torra, o café entra em degradação contínua. Os agentes que contribuem para essa degradação, discutidos em baixo, são diversos, fazendo com que seja um desafio para a indústria de torrefacção a minimização dos seus efeitos.

7.1. Envelhecimento e Perda de Qualidade

A qualidade é definida como o conjunto das propriedades e características de um produto que lhe confere aptidão para satisfazer necessidades expressas ou implícitas dos consumidores (ISO-5492, 1992). Um café perde rapidamente o seu sabor e aroma (COSTE, 1959; ROTHFOS, 1986), verificando-se que, após o embalamento, já perdeu o seu nível de *top flavour* (SIVETZ, 1979). Quando o consumidor retira o café da embalagem, este já possui uma qualidade inferior àquela que possuía aquando da sua embalagem.

O café torrado, passado o tempo-de-prateleira aconselhado, origina uma bebida que é considerada bebível e segura, embora se note, como refere LIMA (1990), um sabor que lembra “madeira”, típico de um café “velho”, que até mesmo um leigo é capaz de detectar (ROTHFOS, 1986). Desta forma o café perderá o seu *flavour* original, adquirindo posteriormente um *flavour* a “velho”, seguido por um *flavour* “rançoso” (SILVETZ, 1979).

Uma alteração no aroma não significa simplesmente a perda de certas substâncias aromáticas individuais. A libertação de certos constituintes isolados tem de facto um papel pouco relevante na perda da qualidade. Assim, nem a desgaseificação, desde que efectuada convenientemente, nem a criação de vácuo terá qualquer efeito significativo sobre a qualidade do café. A perda que ocorre neste processo está relacionada com fracções de substâncias facilmente volatilizáveis que, apesar de afectarem a fragrância do café, não terão efeito negativo sobre o seu sabor, sendo as vantagens de uma longa preservação consideradas mais importantes. As mudanças no *flavour* do café torrado associadas ao fenómeno de envelhecimento ao longo do armazenamento são atribuídas não só à perda de substância voláteis, mas também ao desenvolvimento de reacções de oxidação (NICOLI *et al.*, 1993).

O tipo de *blend*, a torra, a moenda e a embalagem são factores importantes que contribuem para a qualidade do café moído. Um café com elevado grau de torra é mais poroso havendo maior difusão de gases. Este contém menos voláteis, aromáticos e não aromáticos, como o dióxido de carbono. Os compostos do aroma do café moído, devido à maior área de exposição, são volatilizados e oxidados dentro de horas, sendo esta degradação/envelhecimento tanto mais rápida quanto maior for a superfície específica (SIVETZ, 1979).

7.2. Agentes de modificação do café torrado

GUTIÉRREZ *et al.* (1993) afirmam que são vários os factores responsáveis pela alteração do café torrado e moído. Factores extrínsecos como a humidade relativa do ar, a temperatura de armazenagem, os raios ultravioleta, o oxigénio do ar; assim como factores intrínsecos como o grau de moenda, a densidade e a porosidade do grão.

7.2.1. Tempo

No final do processo de torra, o café encontra-se pronto a ser consumido. Este produto sofre alguma perda de *flavour* que depende do tempo que decorre entre a torra e o consumo, devendo este ser mínimo. CROS *et al.* (1980) referem que grãos inteiros torrados, apesar de estarem em permanente degradação após a torra, podem ser encarados como muito semelhantes, em termos de evolução degradativa, aos grãos recentemente torrados, após 10 a 12 dias numa embalagem com ar. Após 40 dias já se nota uma diferença no *flavour* da bebida e cerca de 70 dias depois o café já se encontra no limite de aceitabilidade.

7.2.2. Humidade

Como consequência do baixo teor em água do café torrado, este absorve vapor de água atmosférico. De facto, a taxa de humidade no café é um factor importante na sua deterioração, na medida em que, quanto mais elevada for, mais curta é a conservação das propriedades aromáticas

(COSTE, 1959). Esta provoca o amolecimento do café em grão, reacções entre os constituintes do café, fixação de aromas estranhos, perda de componentes do *flavour*, entre outros (FERRÃO, 2009).

LABUZA (1971) afirma que a humidade participa nas reacções como activador e elemento mobilizador de solutos, expressa em termos de actividade da água, sendo necessário controlar o teor de humidade para efeitos de conservação do produto.

Segundo o Decreto-lei nº53/89, em Portugal, a humidade de café torrado tem de ser inferior a 5%. De acordo com ORTOLÁ (1993), este é o valor que garante que o produto mantenha condições de qualidade durante um período de vida médio de cerca de 18 meses, a uma temperatura de 25°C.

Segundo ANJOS (2005), se considerarmos que a faixa de a_w para o café torrado e moído se encontra entre 0,2 e 0,3 (correspondente a 2 até 4% de humidade), verificamos o principal tipo de reacção de degradação que ocorre é a oxidação dos lípidos (Figura 8).

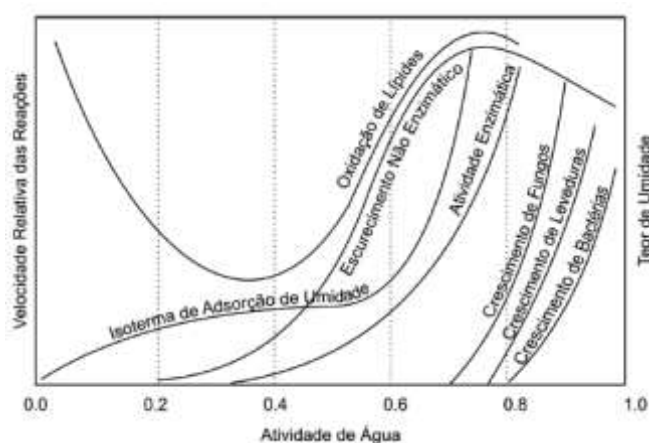


Figura 8 – Diagrama da velocidade relativa das principais reacções de transformação de alimentos em funções da actividade da água (a_w) e humidade (LABUZA, 1971)

7.2.3. Oxigénio

O café torrado é altamente sensível ao oxigénio (ROTHFOS, 1986). Este gás pode entrar em contacto com o café na fase de arrefecimento, logo após a torra. Nesta fase os compostos do café começarão a reagir imediatamente com o oxigénio iniciando-se um processo de oxidação, cuja velocidade depende da pressão parcial do oxigénio que circunda os grãos. Segundo HEISS *et al.* (1977), a velocidade de reacção depende de factores como a temperatura de armazenamento, o teor de humidade e o grau de torra.

Sob a influência do oxigénio ocorrem alterações nos compostos do aroma, muitos dos quais não são facilmente volatilizáveis e, como resultado, desenvolve-se um sabor atípico que não está relacionado com a deterioração de substâncias gordas (WURZIGER, 1963; ROTHFOS, 1986). Este gás, além de ser o principal agente de deterioração do aroma, também actua em certos compostos, como as gorduras (COSTE, 1959), conferindo ao produto um sabor a ranço. Os aldeídos, resultantes

da oxidação das gorduras, transformam-se nos ácidos seus correspondentes, com odores e paladares normalmente desagradáveis (SIVETZ, 1979).

A perda de aroma por volatilização e a alteração de compostos do aroma, por efeito do oxigénio, ocorrem simultaneamente mas a taxas variáveis, dependendo de vários factores:

- Quanto mais elevado for o grau da torra, mais rapidamente terá início a “perda do óleo” na superfície dos grãos inteiros. O óleo possui compostos do aroma dissolvidos, distribuídos finamente ao longo da superfície dos grãos que, estando acessíveis ao oxigénio, acabam por ser afectados (CLARKE, 1987);
- Em cafés moídos, em que a área de superfície exposta ao efeito do ar é maior, verificam-se maiores danos (ROTHFOS, 1986; ANÓMINO, 1996);
- A presença de oxigénio durante a dosagem e embalagem do café reduz consideravelmente a estabilidade do produto dentro da embalagem.

A extensão da oxidação do café torrado e moído foi avaliada por diversos autores citados por CABRAL *et al.* (1982) em que se verificou que o oxigénio em concentração até 1% no interior da embalagem é consumido entre 3 a 4 semanas, permitindo a preservação das características do produto por vários meses, dependendo da temperatura de armazenamento. Para valores de 2%, o gás é consumido em 6 semanas, e para valores acima de 5%, a protecção efectuada pela embalagem deixa de ser eficaz.

7.2.4. Libertação de Dióxido de Carbono

Embora o dióxido de carbono não tenha influência sobre a qualidade do café, a sua libertação está relacionada com a integridade da embalagem. Este gás surge através das reacções de pirólise que ocorrem durante a torra do café e pela degradação de Strecker. O excesso deste gás, em embalagens flexíveis, pode opar e comprometer a soldadura destas (ILLY *et al.*, 1998).

Segundo CLARKE (1989) a quantidade de dióxido de carbono nos grãos de café após a torra ronda os 2-5 mL/g de café torrado e moído, medidos a 20°C e 760 mm Hg. Esta quantidade depende do grau de moenda e de torra, verificando-se que, em grãos moídos e com maior grau de torra, se libertam maiores quantidades deste gás.

8. Análise Sensorial

8.1. Aspectos Gerais

Como forma de analisar alimentos sob o ponto de vista do consumidor, recorre-se muitas vezes à análise sensorial. Esta, segundo o projecto de Norma Portuguesa 4263 (1994), pode ser definida como o “exame das características organolépticas de um produto pelos órgãos dos sentidos”, sendo “organoléptica” definida como “uma propriedade de um produto perceptível pelos órgãos dos sentidos”. Em suma, esta análise permite determinar diferenças, caracterizar e medir atributos sensoriais dos produtos, e determinar se as diferenças nestes são detectadas e aceites, ou não, pelos consumidores (NORONHA, 2003).

8.2. Painel de Provadores

O painel de análise sensorial constitui um “verdadeiro instrumento de medida”, cujos resultados das análises realizadas dependem dos seus participantes. Este pode conter três tipos de participantes: provadores, podendo ser candidatos, caso ainda não tenham participado em análises, ou iniciados, quando já participaram; provadores qualificados, quando são seleccionados e treinados; peritos, quando demonstram ter uma particular acuidade para efectuar análises sensoriais possuindo uma larga experiência, podendo também possuir um conhecimento adicional adquirido em campos específicos (NP ISO 8586-1, 2001).

Os candidatos a provadores devem ter determinados requisitos de modo a se tornarem aptos a efectuar provas de café (BICHO, 2008). Tais como:

- Interesse no programa / plano de trabalho;
- Reconhecer sabores básicos;
- Possuir boa saúde, sem infecções bucais ou nasais, e não estar a usar aparelhos ortodonticos ou dentaduras;
- Possuir apetite normal;
- Demonstrar capacidade para reproduzir julgamentos;
- Possuir boa memória sensorial;
- Não ter aversão ao café;
- Ter disponibilidade de tempo para realizar os testes de forma tranquila.

8.3. Tipos de Teste

A análise sensorial pode ser de três tipos distintos de provas : (1) de descrição, em que os provadores têm de proceder a uma descrição de vários atributos que compõem, e podem interferir, com o *flavour*; (2) de discriminação, quando se pretende identificar diferenças entre os produtos; (3) de preferência ou hedónicas, onde os provadores têm de manifestar a sua preferência relativamente aos produtos objecto de estudo.

As provas descritivas são usadas em análises sensoriais complexas e multidimensionais de um produto/amostra pois permitem a utilização de termos descritivos para a avaliação dos atributos sensoriais das amostras e a intensidade de cada atributo.

Um dos métodos das provas descritivas é o método de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ). Este, segundo a ISO 5492 (1992), consiste na utilização de termos descritivos para avaliar as propriedades sensoriais de uma amostra, e a intensidade de cada propriedade. A intensidade refere-se ao grau/dimensão do estímulo que provoca a sensação percebida.

9. Enquadramento e Objectivos do Trabalho

Embora exista alguma informação publicada sobre o envelhecimento do café, os estudos a que tivemos acesso incidem sobretudo sobre amostras torradas em laboratório que foram avaliadas por curtos períodos de tempo, muito inferiores ao período de validade do produto comercial. Consideramos, pois, haver necessidade de obter mais informação relativamente ao processo de envelhecimento do café torrado, embalado e conservado em condições reais, durante toda a sua vida de prateleira.

O objectivo deste trabalho, que podemos, assim, considerar inédito, é fazer o estudo do envelhecimento de um *blend* comercial de café durante a sua vida de prateleira, com o objectivo de avaliar as modificações que ocorrem, a nível sensorial e na composição físico-química, e apontar possíveis índices de envelhecimento do café torrado em grão.

Foram estudadas amostras comerciais com diferentes tempos de prateleira (0 a 24 meses), produzidas e embaladas em ambiente industrial, representativas, pois, do produto tal como o consumidor o adquiriria no mercado retalhista. Procurou-se, assim, conhecer e compreender as transformações que ocorrem no café torrado embalado e conservado à temperatura ambiente durante os 18 meses que constituem a validade do café torrado em grão. Alargou-se este período por mais 6 meses para confirmar a validade daquele período bem como avaliar a possibilidade de o alargar.

A avaliação da qualidade das amostras estudadas foi efectuada através de um conjunto de provas sensoriais, precedidas de treino de provadores, que foram complementadas por análises físico-químicas, por forma a relacionar as alterações percebidas durante a análise sensorial com as alterações quantificadas em alguns compostos constituintes dos grãos.

II. Parte Experimental

1. Material

O material consistiu em amostras de um *blend* comercial de café torrado em grão fornecido pela empresa Nutricafés S.A. (constituído por várias origens de café arábica e café robusta, onde este último está presente em maior proporção) com os seguintes tempos de prateleira: 0, 6, 12, 18 e 24 meses. O café encontrava-se em embalagens *triplex* sujeitas a soldadura, mantidas à temperatura ambiente (cerca de 20°C).

2. Preparação das Amostras

As amostras foram moídas num moinho centrífugo Retsch, munido de um crivo de 0,5 µm. De modo a impedir posteriores modificações, as amostras moídas foram conservadas a -18 °C até à realização das análises físico-químicas. As amostras sujeitas à análise sensorial foram conservadas a -18 °C sob a forma de grão, procedendo-se à sua moenda em moinho de facas no momento das provas.

3. Métodos

3.1. Análise Sensorial

As provas foram efectuadas no laboratório de análise sensorial do Pavilhão de Agro-indústria e Agronomia Tropical do Instituto Superior de Agronomia, dividido em sala de provas e zona de preparação de amostras. O laboratório dispõe de iluminação artificial de modo a garantir uma boa e uniforme iluminação. A sala de provas possui seis cabinas individuais fixas, equipadas com torneiras de água potável corrente e cuspideiras. As cabinas estão individualizadas através de separadores laterais que vão para além das bancadas, de modo a isolar os provadores.

A análise sensorial foi realizada por um painel composto por 18 pessoas (2 homens e 16 mulheres), alunos e funcionários do Instituto Superior de Agronomia e do Instituto de Investigação Científica Tropical, com idades entre 23 e 53, e idade média de 28 anos. Os provadores eram habituais consumidores de café mas nunca tinham participado em provas de análise sensorial deste produto.

Atendendo a que foi necessário treinar o painel de provadores, as provas decorreram em quatro fases, cada uma delas com duas provas (prova e repetição). As quatro fases da prova consistiram em: (1) prova de reconhecimento de sabores (acuidade gustativa); (2) prova de discriminação entre café arábica e robusta; (3) prova de reconhecimento do envelhecimento do café; (4) prova das amostras em estudo.

As provas de acuidade gustativa, descritas abaixo, incidiram sobre soluções aquosas de substâncias que conferem sensações básicas e/ou características das previstas para as amostras. Nas restantes provas procedeu-se à avaliação de café torrado, sob a forma de pó nas provas de infusão.

A preparação das infusões baseou-se na NP 4420 (2002), Segundo a qual se devem utilizar taças de porcelana ou de vidro (de 150 mL a 350 mL consoante a quantidade de água), limpas e isentas de odor, nas quais se coloca $7 \pm 0,1$ g de café torrado moído. Posteriormente acrescenta-se cerca de 100 mL de água fervente.

A granulometria do café variou entre 425 μm e 600 μm , de modo a respeitar os valores indicados na NP 4420 (2002). A fim de facilitar a prova, aumentou-se o volume do líquido, usando-se 14 g de café e 200 mL de água.

A prova das infusões foi realizada, de acordo com metodologia adaptada a partir da preconizada pela Specialty Coffee Association of America (SCAA, 2008), respeitando a seguinte sequência de procedimentos:

1) Avaliação da Fragrância do café seco

Os grãos foram moídos e imediatamente introduzidos na taça de porcelana que foi, posteriormente coberta. Procedeu-se à avaliação da fragrância, cheirando o conteúdo da taça num espaço de tempo não superior a 15 minutos após moenda.

2) Avaliação da bebida

Adicionou-se água fervente ao café e introduziu-se um papel de filtro para café, nº4. Procedeu-se à prova após 8-10 minutos da adição da água, quando a infusão atinge os 70 °C. A bebida é, então sorvida, com o auxílio de uma colher, de forma a contactar com a maior área possível da boca, especialmente a língua e o palato alto. A avaliação da bebida termina quando esta atingir a temperatura ambiente.

Foram fornecidos dois copos com água. Os provadores foram orientados para, entre provas de infusões diferentes, utilizarem um deles para bochechar a boca de forma a limpar o palato; o outro foi utilizado para a lavagem da colher, de forma a não alterar as características das infusões sucessivamente provadas.

Na preparação das bebidas e durante as provas foi utilizada água límpida e inodora. Optou-se por água de nascente da marca Continente, por possuir as especificações recomendadas pela SCAA, relativamente ao teor de sólidos solúveis totais. Este deve estar idealmente compreendido entre 125 e 175 ppm, não devendo apresentar valores inferiores a 100 ppm ou superiores a 250 ppm.

A avaliação das bebidas foi realizada através do método de Análise Descritiva Quantitativa (ADQ). Os provadores avaliaram os diferentes atributos marcando um traço numa escala linear, não estruturada, de 10 cm, ancorada nos extremos com designações qualificativas (ISO 4121, 2003; ISO 6658, 2005; CHAPMAN et al., 2001), tais como, nulo a muito intenso. Os valores numéricos atribuídos a cada atributo foram obtidos medindo a distância entre o ponto-âncora da extremidade esquerda até ao traço vertical feito pelo provador. No tratamento dos dados, calculou-se, para cada uma das infusões, a média dos valores atribuídos por todos os provadores a cada atributo analisado (CHAPMAN et al., 2001).

3.1.1. Prova de Acuidade Gustativa

Esta prova tem como principal função sensibilizar os provadores para os diferentes sabores básicos, levando-os a perceber quais as zonas da língua onde se percebem as sensações. Os sabores considerados básicos são o *doce*, o *amargo*, o *ácido* e o *salgado* (NP ISO 8586-1, 2001), contudo foram também avaliados os atributos *adstringente*, por ser característico do café, e *metálico*, visto a existência de fenómenos de oxidação ocorridos durante o envelhecimento do café, poderem conduzir a esta sensação.

As soluções da prova (Quadro 6) foram preparadas com base na NP ISO 8586-1 (2001). As concentrações utilizadas resultaram, contudo, de ajustamentos realizados após provas prévias. Como as concentrações que constam na norma revelavam de forma notória os sabores característicos aos quais era suposto serem associados, decidiu-se proceder a diluições para que a sua identificação não fosse automática.

Quadro 6 - Concentrações das soluções dos sabores básicos (g/L) ⁽¹⁾

Gosto/Sabor	Substância	Concentração NP ISO 8586 - 2001 (g/L)	Concentração usada (g/L)
Doce	Sacarose (Tate & Lyle)	16	7
Ácido	Ácido Cítrico (Pronalab – PA)	1	0,3
Amargo	Cafeína (BDH biochemicals)	0,5	0,7
Salgado	Cloreto de Sódio (Saldomar)	5	2
Adstringente	Sulfato de Alumínio (Baker's Analysed)	1	0,5
Metálico	Sulfato Ferroso Hidratado (Merck – PA)	0,01	0,012

⁽¹⁾ Concentração em água à temperatura ambiente

Imediatamente antes da realização da prova foi entregue a cada provador um folheto informativo onde constava a caracterização das sensações em análise (Anexo 1). Foi-lhes pedido que

procedessem à prova e preenchessem a folha de prova A (Anexo 1). Devem sorver o líquido das soluções apresentadas, passando a solução por toda a boca e depois, expeli-la. Entre prova de cada solução, deve-se bochechar com água como forma de limpar o palato.

Os provadores que falharam a identificação de pelo menos uma solução (folha de prova A) foram excluídos do painel.

3.1.2. Provas de Cafés Arábica e Robusta

Um *blend* composto por café arábica e café robusta resulta numa bebida, onde se combinam as características organolépticas de ambos os tipos de café. O objectivo destas provas foi familiarizar os provadores para as características conferidas ao *blend*, por cada um dos tipos de café, para que lhes fosse possível identificar melhor a globalidade dos atributos, proporcionados pelo café arábica e pelo café robusta. Esta prova tem como objectivo identificar as diferenças entre as espécies, e assim, melhor caracterizar o *blend* que será dado a provar aquando da utilização das amostras.

No início da prova foram dadas informações sobre alguns atributos gerais que constam de uma típica análise sensorial realizada em cafés (Anexo 2). Durante a prova foram avaliados os atributos fragrância seca, fragrância húmida, cor, corpo, acidez, amargor, adstringência e doce, de acordo com a ficha apresentada no Anexo 3.

3.1.3. Provas de Reconhecimento do Envelhecimento do Café

Nesta fase procurou-se familiarizar os provadores com as características sensoriais decorrentes do envelhecimento do café.

Foram provadas bebidas preparadas com dois cafés torrados em diferentes alturas: Abril de 2011 e Junho de 2007. A prova destas duas bebidas foi realizada tendo como referência uma outra bebida preparada com uma amostra recentemente torrada (Abril de 2011), que serviu como padrão.

Foram avaliados os atributos fragrância, cor, sabor, amargor, acidez, corpo, adstringência, apreciação global (folha de prova apresentada no Anexo 4).

3.1.4. Prova das Amostras em Estudo

Apenas foram sujeitas a análise as amostras com 0, 12, 18 e 24 meses. A decisão de excluir a amostra do mês 6 deveu-se à necessidade de reduzir o número de amostras em prova simultânea. O painel, embora tenha sido sujeito a treino, não conhecia suficientemente o material em estudo e ser-lhe-ia difícil avaliar as amostras de acordo com os mesmos critérios se repartíssemos a análise do conjunto das amostras, por mais do que uma sessão de provas. Além disso, é difícil detectar

diferenças substanciais de envelhecimento em café com 6 meses de torra, segundo o painel de análise sensorial da torrefacção.

Foram analisados os atributos fragrância húmida, cor, sabor, amargor, acidez, corpo, adstringência e apreciação global. A sua avaliação foi registada na folha de prova que consta no Anexo 5.

3.2. Teor de Humidade

Este parâmetro foi determinado logo após a recepção das amostras que foram, de seguida, estabilizadas a -18°C.

Seguiu-se a NP 3659 (1991), em que a humidade é determinada com base na perda de massa por secagem do café torrado moído, a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, sob pressão normal. Este parâmetro representa o teor de água e substâncias voláteis que a amostra perde durante a secagem.

3.3. Teor de Extracto Aquoso

Utilizou-se a metodologia descrita em AOAC 30.1.21 (1995) para a determinação deste parâmetro.

3.4. Cor

A avaliação da cor foi efectuada no café torrado moído, tendo-se recorrido a um colorímetro (modelo Minolta). O colorímetro foi calibrado para o branco padrão e, posteriormente, à leitura da cor das amostras de modo a obter os resultados expressos nas coordenadas cromáticas $L^* a^* b^*$. No Anexo 8 faz-se uma breve referência aos aspectos teóricos que fundamentam a determinação deste parâmetro.

3.5. Acidez Titulável

A sua determinação foi efectuada segundo a metodologia proposta por AOAC (1995), por nós adaptada da forma como se descreve seguidamente. Pesou-se 5 g de amostra preparada num balão Erlenmeyer, adicionou-se 37,5 mL de álcool etílico a 80% (Riedel-de Haen) e deixou-se repousar durante 16 h, agitando ocasionalmente. Filtrou-se (filtro Whatman nº4) e transferiu-se uma alíquota do filtrado (10 mL) para um copo, onde foi diluída com cerca de 800 mL de água e titulada com NaOH 0,1 N (Panreac), utilizando azul de bromotimol (Panreac) como indicador do ponto de viragem. Os resultados foram expressos em mL de NaOH 0,1 N /100 g de amostra.

Devido à coloração das amostras ser escura, foi necessário diluir a amostra para se visualizar melhor a mudança de cor, aquando do ponto de viragem e substitui-se o indicador fenolftaleína por azul de bromotimol para que essa mudança de coloração fosse mais evidente, passando de uma cor alaranjada para uma cor esverdeada.

A avaliação da cor de viragem foi feita por comparação com a coloração obtida numa solução preparada e titulada de igual forma, à qual foi adicionada 1 mL de uma solução tampão de pH 7 (Riedel-de Haen).

3.6. Teor de Gordura

O teor de gordura corresponde ao extracto etéreo obtido por extracção da matéria gorda através de éter etílico ou éter de petróleo. Seguiu-se a metodologia proposta por Esteves e Santos Oliveira (1970) e AOAC 30.1.17 (1995). Pesaram-se, com aproximação até 0,1 mg, 5 g de amostra moída, previamente seca a 100°C. Procedeu-se à extracção da gordura com éter de petróleo (ponto de ebulição 30-60°C) em aparelho de Soxhlet, durante 16h. Após a evaporação do éter, calculou-se a massa de gordura, por diferença de massa do balão de recolha da gordura, antes e após extracção. Este parâmetro é expresso em % massa, relativamente à matéria seca.

3.7. Perfil de Ácidos Gordos

O método de extracção de gordura utilizada para, posteriormente, se analisar o perfil de ácidos gordos das amostras, foi o mesmo que o utilizado na determinação do teor de gordura.

A determinação do teor de ácidos gordos da gordura das amostras foi realizada por cromatografia gás-líquido segundo o Regulamento (CEE) Nº 2568/91 (1991a), cujos pressupostos teóricos constam no Anexo 9.

Foi utilizado um sistema cromatográfico gás-líquido (GC) Perkin Elmer – Auto System, munido de um detector de ionização de chama (CG-FID), aquecido a 260°C, e uma coluna capilar Supelco – SPtm 2380 (fase estacionária polar) com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,2 µm de espessura de revestimento interno. O gás de arraste utilizado foi Hélio, com um teor de oxigénio inferior a 10 mg/kg. A injeção foi realizada com divisão de fluxo (“split”), sendo o volume de extracto injectado 0,6 µL. O tratamento de dados foi realizado através do *software* Turbochrom.

Utilizou o seguinte programa de temperaturas, relativo ao método dos ácidos gordos de cadeia curta:

Taxa do aumento da temperatura (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
0,0	70	0'
5,5	170	33'
5,0	210	30'

A identificação dos ácidos gordos foi realizada através dos respectivos tempos de retenção, confirmados por cromatogramas obtidos por injeção de uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos gordos puros. A quantificação foi realizada por cálculo da percentagem de área de cada composto relativamente à área total dos picos do cromatograma.

3.8. Índice de Peróxidos

O método fundamenta-se na titulação do iodo, na presença de indicador amido, onde o iodeto é oxidado pelos peróxidos libertados. A titulação é efectuada com tiosulfato de sódio.

A fim de eliminar a interferência da coloração castanha durante a titulação procedeu-se à extracção da gordura por centrifugação, através de metodologia desenvolvida especialmente para o café torrado no Laboratório de Produtos Tropicais.

Introduziram-se 5 g de amostra, pesada com uma precisão de 0,1 mg (m_1) num tubo de centrífuga e adicionou-se 25 mL de éter de petróleo cujo ponto de ebulição varia 30-60°C (Panreac). Agitou-se a mistura num agitador (modelo Vibromatic 384 – P Selecta) durante 90 min. Seguidamente procedeu-se a uma centrifugação durante 15 min após a qual se deu a separação da gordura, contida no éter, da restante amostra. Recolheu-se a fase éterea com pipeta de Pasteur, que foi posteriormente filtrada com um filtro Whatman nº4 para balão periforme, previamente pesado (m_2) adaptável a rotavapor (modelo Buchi) onde se procedeu à evaporação do éter. Finalmente, procedeu-se à evaporação do éter residual com corrente de azoto e foi pesado novamente (balança Mettler Toledo) (m_3).

A quantidade de gordura extraída (expressa em g) é dada pela expressão:

$$\text{Gordura (g)} = \frac{(m_3 - m_2)}{m_1}$$

Para cada amostra foi necessário realizar o procedimento anterior quatro vezes de modo a obter uma quantidade de gordura suficiente para se proceder à quantificação dos peróxidos.

A determinação do índice de peróxidos foi efectuada segundo o REGULAMENTO (CEE) Nº 2568/91, 1991b). Juntou a gordura total obtida durante as quatro extracções no balão de Rotavapor,

adicionou-se-lhe 10 mL de clorofórmio (marca Fisher chemical) e agitou-se de forma a promover uma rápida dissolução da gordura. Seguidamente, adicionou-se 15 mL de ácido acético glacial (marca Fisher chemical) e, de seguida, 1 mL de solução de iodeto de potássio (Panreac). Tapou-se rapidamente, agitou-se durante 1 min, e deixou-se durante exactamente 5 min na ausência de luz a uma temperatura de 20°C. Posteriormente adicionou-se cerca de 75 mL de água destilada. Procedeu-se à titulação do iodo libertado com a solução de tiosulfato de sódio 0,002174 N (marca Panreac), agitando vigorosamente e usando solução de amido

O índice de peróxidos (I.P.), expresso em miliequivalentes de oxigénio activo por kg de gordura, é dado pela expressão:

$$I.P. = \frac{V \times N \times 1000}{m}$$

Em que:

V – Número de mililitros de solução de tiosulfato de sódio gasta no ensaio

N – Normalidade exacta da solução de tiosulfato de sódio utilizada

m – Massa, expressa em gramas, da toma da amostra em estudo

3.9. pH

A determinação do pH foi realizada através da metodologia adaptada a partir da descrita no PrNP 3600 (1990) relativo a produtos de cacau e chocolate.

Pesaram-se, com a aproximação a 0,1 mg, 10 g de amostra de café torrado moído para um frasco de Erlenmeyer. Adicionou-se, lentamente e agitando, 90 mL de água destilada fervente, de modo a que a suspensão ficasse isenta de grumos. Filtrou-se a suspensão (filtro Whatman nº4), e deixou arrefecer até cerca de 25°C, medindo o pH em seguida.

Antes da medição do pH procedeu-se ao equilíbrio da temperatura do eléctrodo (potenciómetro modelo Crison - pH/mV meter digit 501) das soluções tampão e das amostras, de modo a realizar a medição à temperatura ambiente (cerca de 25°C). Para a calibração foram utilizadas soluções tampão com pH 4,0±0,02 e pH 7,0±0,02 (Metrohm AG).

3.10. Teor de Cafeína e Trigonelina

O teor de cafeína e trigonelina foi determinado por cromatografia líquida de alta eficácia, tal como descrito na norma ISO 10095 (1992), cujos pressupostos teóricos constam no Anexo 10.

Extracção dos compostos

Pesou-se $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ de café torrado moído, adicionaram-se $4,5 \pm 0,5 \text{ g}$ de óxido de magnésio (Merck – PA), e 100 mL de água. Pesou-se esta mistura, que foi colocada num banho de água, a $90 \pm 1^\circ\text{C}$ (modelo Kottermann), com agitação contínua, durante 20 min. Após arrefecimento pesou-se novamente para se verificar a conservação da massa. Procedeu-se então à filtração através de um filtro Whatman nº1, sem lavagem do resíduo sólido. Transferiu-se uma alíquota de 2 mL para um balão de diluição de 10 mL, e completando-se o volume do balão com água destilada. Homogeneizou-se a mistura, para depois ser filtrada através de um filtro $0,45 \mu\text{m}$, ficando então pronta para análise.

Condições Operacionais do Cromatógrafo e Quantificação dos Resultados

Utilizou-se um equipamento de cromatografia líquida de alta eficácia (HPLC) Beckman System Gold equipado com detector de foto díodos (DAD), modelo 168 (detecção a 254 nm), sistema de solventes (bombas) modelo 126, coluna Spherisorb ODS2 (Waters), com partículas de $5 \mu\text{m}$ e com 4 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento, e sistema de tratamento de dados 32 Karat, versão 8.0. Fase móvel constituída por tampão fosfato a 0,02 M ($2,72 \text{ g}$ de KH_2PO_4 por litro, pH ajustado a 4,3 com ácido fosfórico a 5%) e acetonitrilo (9:1), fluxo de 1 mL min^{-1} , à temperatura ambiente (25°C) e injeção de $20 \mu\text{L}$.

A quantificação da cafeína e da trigonelina foi feita, recorrendo a curvas de calibração, construídas a partir de soluções padrão, variando entre 0,781 e 12,500 mg/100 mL para a cafeína e variando entre 0,469 e 7,500 mg/100 mL, no caso da trigonelina. Utilizou-se para ambas cinco níveis de concentração

Quadro 7- Concentrações das curvas de calibração da cafeína e da trigonelina (mg /100 mL)

Níveis	Cafeína	Trigonelina
1	0,781	0,469
2	1,563	0,938
3	3,125	1,875
4	6,250	3,750
5	12,500	7,500

Todas as extracções e análise cromatográfica foram realizadas em duplicado, pelo que os resultados de cada amostra correspondem à média de quatro injeções realizadas. Os teores de cafeína e trigonelina, no café torrado, foram expressos em % massa seca.

3.11. Tratamento de Dados

Foram efectuados dois tratamentos estatísticos diferenciados consoante o tipo de análise levada a cabo.

Para os dados de análise sensorial foi levada a cabo uma análise multivariada em componentes principais (ACP). Nesta análise a matriz de dados iniciais é transformada, de modo a reduzir um espaço multidimensional (m variáveis), num com menor número de dimensões ($n \leq m$), constituído pelas componentes principais significativas, sem perda considerável de informação. Estas componentes são individualmente responsáveis pela variância das observações, e neste sentido, representam-nas mais claramente (MARQUES, 2005). Cada uma destas componentes principais resulta da combinação linear das variáveis originais. Estas novas variáveis são obtidas em ordem decrescente da quantidade de informação estatística que descrevem. A primeira componente principal aponta a direcção de maior variância dos dados, seguindo-se a segunda componente principal, descrevendo uma menor variância dos dados, que aponta outra direcção e assim sucessivamente. Assim, a 1ª ACP descreve a maior variância dos dados, a 2ª ACP contém menor variância que a anterior e maior que as seguintes, e assim sucessivamente. A soma da variância de todas as Componentes Principais é igual à soma da variância das variáveis originais (Neto *et al.*, 1998). Segundo o critério de Kaiser, retêm-se apenas as Componentes Principais cujo valor próprio seja superior à unidade, uma vez que só estas podem ser consideradas significativas (Chapman *et al.*, 2001).

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas foram analisados através do teste ANOVA de factor único, para um nível de significância de $p \leq 0,05$, de modo a avaliar as diferenças entre as amostras para uma variável. Aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias, para um nível de confiança de 95%. As diferenças significativas foram expressas recorrendo a diferentes letras (a, b, c, d).

Todo o tratamento estatístico foi efectuado através da utilização do programa estatístico *Statistica 7.0* Copyright © StatSoft, Inc (2004).

4. Análise e Discussão de Resultados

4.1. Análise Sensorial

Os resultados relativos à prova de café arábica e robusta e à prova do reconhecimento do envelhecimento foram avaliados através de um gráfico radar, dado que o objectivo destas provas foi treinar os provadores para a identificação das principais diferenças fundamentais entre arábicas e robustas e reconhecer atributos característicos de um café envelhecido.

Através do gráfico radar é-nos possível ter uma visão global da notação atribuída pelos provadores aos atributos analisados nas amostras, permitindo a sua comparação.

Os dados obtidos na última fase da análise sensorial, que incidiram sobre as amostras utilizadas no estudo sobre envelhecimento (M_0 , M_{12} , M_{18} e M_{24}), foram avaliados através de gráfico radar, e através de uma ACP, para perceber as interações que existem entre os atributos, bem como entre estes e as amostras.

4.1.1. Provas de Cafés Arábica e Robusta

Os dados da análise sensorial são apresentados no Anexo 6. A Figura 9 mostra a sua representação sob a forma de gráfico radar.

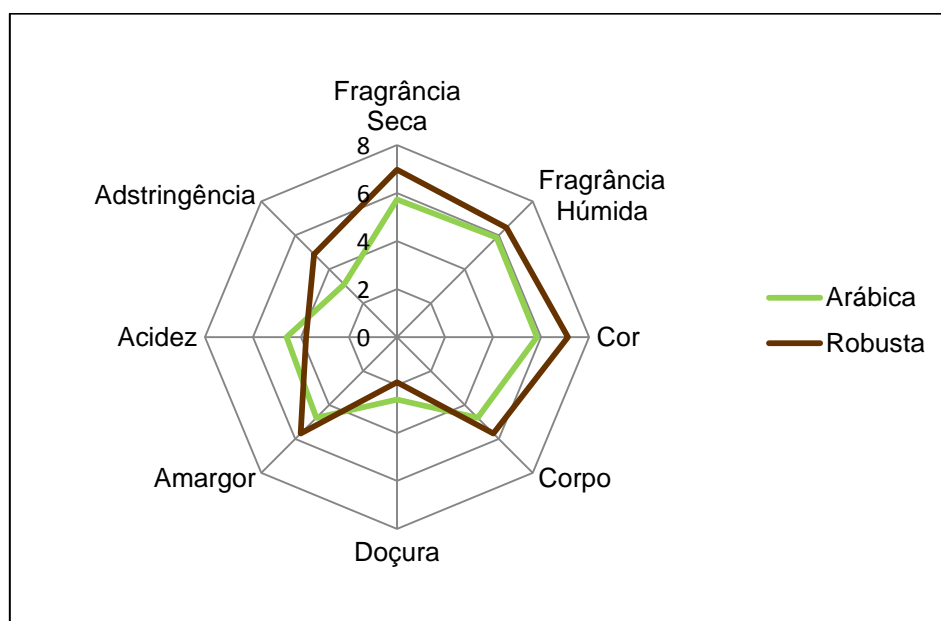


Figura 9 - Resultados da análise sensorial do café arábica e robusta, em gráfico radar

Os resultados representados no gráfico mostram que os provadores conseguiram identificar as principais características sensoriais dos cafés analisados. O café robusta possui mais corpo, maior amargor e adstringência e menor acidez, que o café arábica. A maior intensidade do atributo “doçura” no café arábica resulta da menor intensidade do amargor e da adstringência neste café, já que nas bebidas não foram adicionadas de adoçantes. A menor intensidade de cor detectada dever-se-á a uma menor intensidade de torra a que geralmente este tipo de café é sujeito.

Relativamente à avaliação das sensações olfactivas (fragrâncias no café torrado e moído), é evidente nos resultados que os provadores depararam-se com dificuldades, pois seria expectável que o café arábica apresentasse maior fragrância. Este facto evidenciou a necessidade de aumentar o período de formação dos provadores, o que, obviamente, não foi possível concretizar neste estudo, devido a limitações de tempo. O treino de um painel de provadores de café leva, pelo menos, meio ano a ser realizado e implica total disponibilidade dos provadores, condições de que não dispúnhamos neste trabalho.

4.1.2. Provas do Reconhecimento do Envelhecimento do Café

Os resultados desta prova são apresentados no Anexo 6. Na Figura 10 comparam-se as notações atribuídas a cada atributo analisado, nas duas amostras utilizadas nestas provas.

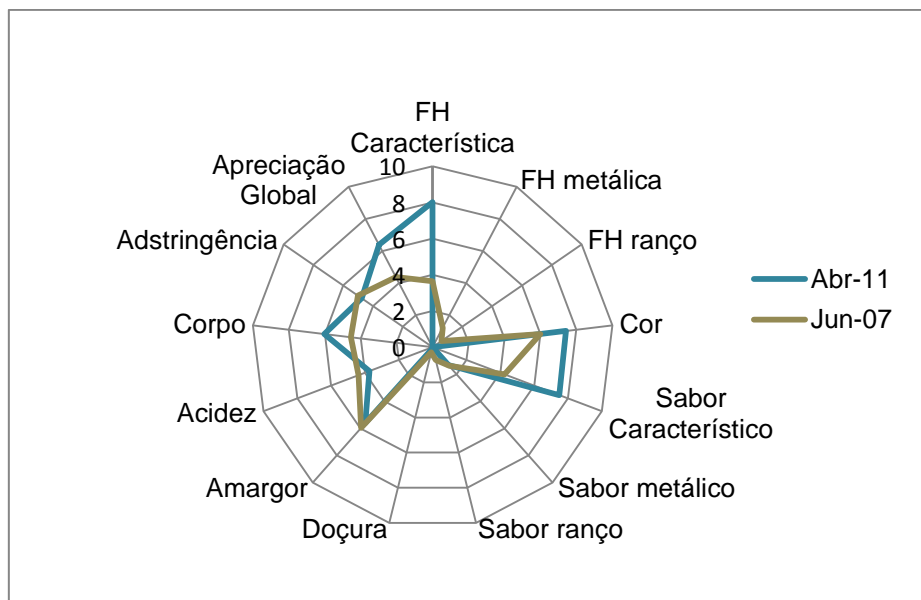


Figura 10 - Resultados das provas de reconhecimento de envelhecimento do café, realizadas com duas amostras com diferentes tempos-de-prateleira, em gráfico radar. “FH” representa fragrância húmida

Para esta prova foi utilizada uma amostra envelhecida, de Junho de 2007 (Jun-07), que foi comparada com uma que tinha sido recentemente torrada, de 2011 (Abr-11), que serviu de padrão. Nestas provas, os provadores foram, simultaneamente familiarizados com as características do *blend* utilizado no estudo de envelhecimento, já que ambas as amostras correspondiam ao mesmo *blend*.

Os provadores conseguiram reconhecer que o café de Junho de 2007 (Jun-07) apresentava um menor corpo, uma acidez superior, uma cor menos intensa e, em termos gerais, foi a amostra que recebeu a pior apreciação global. Já em termos de amargor, devia ter sido considerada a menos amarga, mas tal não se verificou, o que não invalida a capacidade demonstrada dos provadores em diferenciar um café envelhecimento de um café recente.

4.1.3. Prova das Amostras em Estudo

Os resultados desta prova são apresentados no Anexo 6. Na Figura 11 comparam-se as notações médias atribuídas pelos provadores a cada atributo analisado, no conjunto das amostras utilizadas neste estudo.

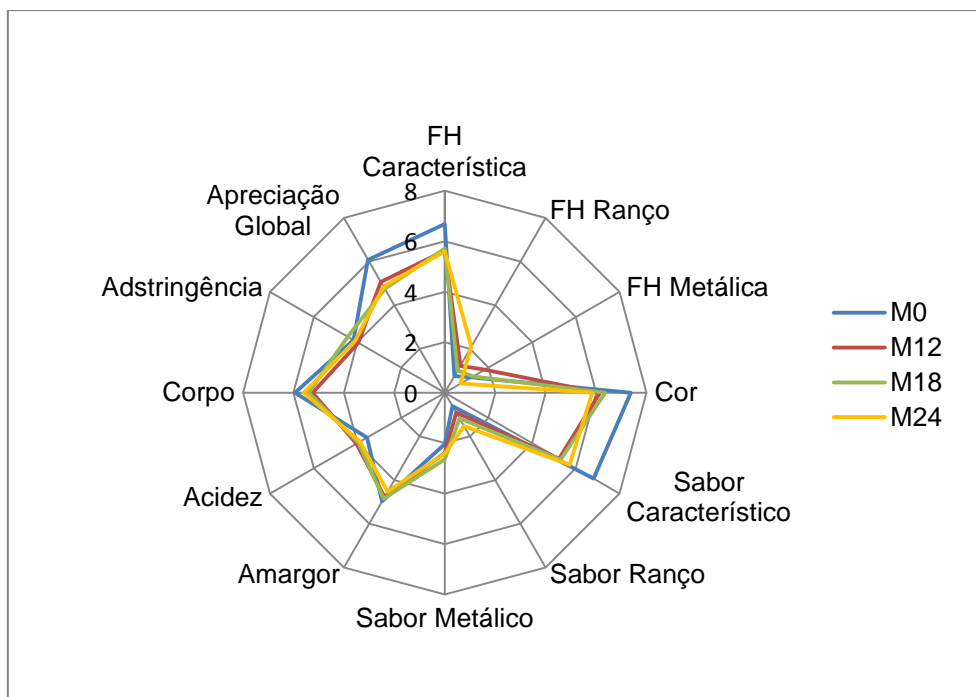


Figura 11 – Resultados da análise sensorial relativos ao envelhecimento das amostras do café, em gráfico radar. “FH” representa fragrância húmida; “M₀”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 12, 18 e 24 meses após a torra.

Através dos dados presentes na Figura 11, constata-se que à amostra M₀, que recebeu maior notação na apreciação global, foram atribuídos maiores valores de intensidade, de cor, fragrância húmida característica e sabor característico a café. As restantes amostras receberam notações muito inferiores a esta, embora muito próximos entre si, o que parece indicar que durante o primeiro ano de prateleira do café torrado em grão, ocorrem transformações determinantes para a perda de qualidade das suas características organolépticas. A amostra mais antiga (M₂₄), recebeu maior notação na fragrância húmida e no sabor a ranço, o que se deve à rancificação dos lípidos que ocorre durante o envelhecimento do café.

Os dados foram também submetidos a uma ACP, de onde resultaram os gráficos apresentados nas Figuras 12 e 13, que permitem perceber as relações existentes entre atributos e amostras. No Anexo 11 constam os valores próprios (*eigenvalues*) e variâncias associados às variáveis individuais.

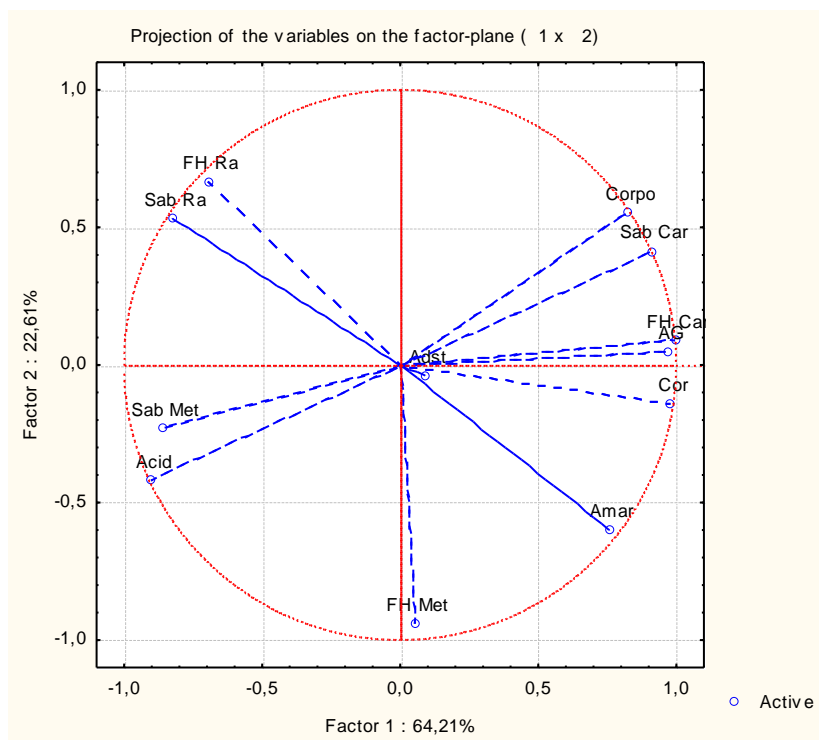


Figura 12 - Projecção dos atributos sensoriais sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise sensorial, relativa ao estudo de envelhecimento. “FH Ra” representa a fragrância húmida a ranço; “Sab Ra” representa o sabor a ranço; “Sab Met” representa o sabor a metálico; “Acid” representa a acidez; “FH Met” representa a fragrância húmida metálica; “Amar” representa o amargor; “Sab Car” representa o sabor característico; “FH Car” representa a fragrância húmida característica; “AG” representa a apreciação global; “Adst” representa a adstringência.

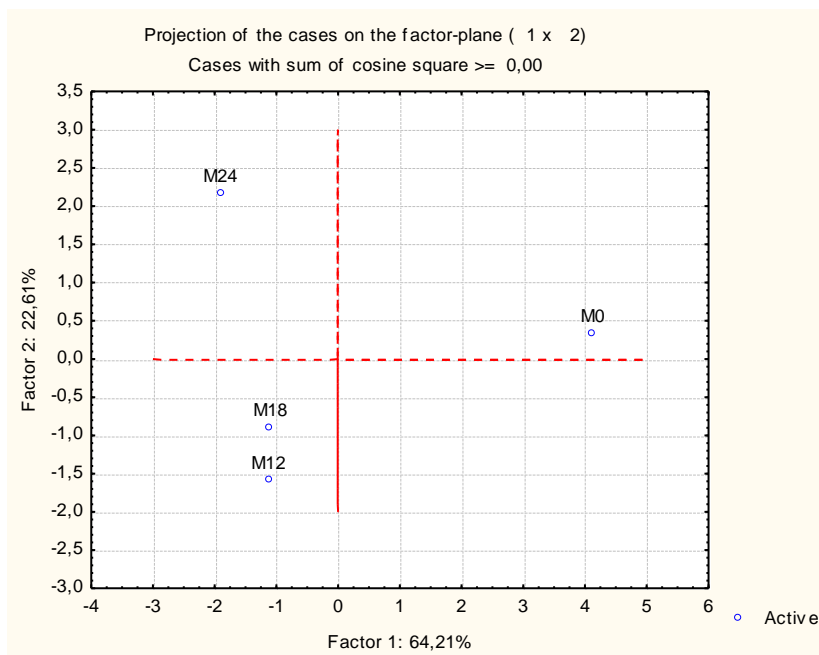


Figura 13 - Projecção das amostras de café sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise sensorial, relativa ao estudo de envelhecimento. “M₀”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 12, 18 e 24 meses após a torra.

Pelas Figuras 12 e 13, podemos observar que, à amostra recentemente torrada, estão associados valores mais elevados de intensidade em corpo, fragrância húmida característica (FH Car), sabor característico (Sab Car), cor e apreciação global (AG). Serão, pois, estes os atributos conotados, pelos provadores, com a qualidade do blend estudado. O amargor (Amar) e a adstringência (Adst) são mais evidentes na amostra mais recente. Contudo, seria necessário repetir a análise com provadores mais experimentados a fim de confirmar estes resultados. Os provadores associaram os atributos “sabor a ranço” (Sab Ra) e “fragrância húmida a ranço” (FH Ra), à amostra mais antiga (M₂₄), facto que também é evidenciado pelas figuras. A acidez (Acid) surge associada ao sabor metálico (Sab Met), características que foram particularmente marcantes nas amostras M₁₂ e M₁₈. Relativamente à adstringência (Adst), não houve grande interacção com os restantes atributos, não sendo por isso, para os provadores, um bom indicador de identificação do envelhecimento de cafés.

Estas constatações parecem indicar que o envelhecimento provoca, no café torrado em grão, perda de intensidade de cheiro e sabor característicos bem como de cor, e corpo. Por outro lado, os resultados apontam para uma fase intermédia de envelhecimento em que são evidentes o cheiro e sabores metálico e ácido, evidentes nas amostras de 12 e 18 meses, correspondente a uma fase inicial de oxidação das gorduras conforme sugerem NICOLI *et al.* (1993). A progressão desta oxidação conduz ao desenvolvimento de cheiro e sabor a ranço (evidentes nas amostras de 24 meses).

Os resultados também evidenciam, de forma clara que terão havido transformações muito intensas nos grãos durante o primeiro ano de prateleira, dada a perda de qualidade das amostras com 12 ou mais meses, no que diz respeito à cor, corpo, cheiro e sabor característicos. Também muito evidente foi a similaridade entre as amostras de 12 e 18 meses, e o seu distanciamento relativamente à amostra de 24 meses o que mostra que durante o período entre 18 e 24 meses de armazenamento ocorrem transformações críticas na qualidade do café que o tornam definitivamente impróprio para consumo.

4.2. Teor de Humidade

Os resultados do teor de humidade (%) das amostras estudadas constam do Quadro 8, estando representados graficamente na Figura 14.

Quadro 8 - Teor de humidade das amostras

Amostra	Teor de Humidade (%)*
M₀	2,415±0,021 ^{ab}
M₆	2,475±0,021 ^b
M₁₂	2,510±0,057 ^{bc}
M₁₈	2,320±0,028 ^a
M₂₄	2,635±0,021 ^c

*média ± desvio padrão, n=2; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

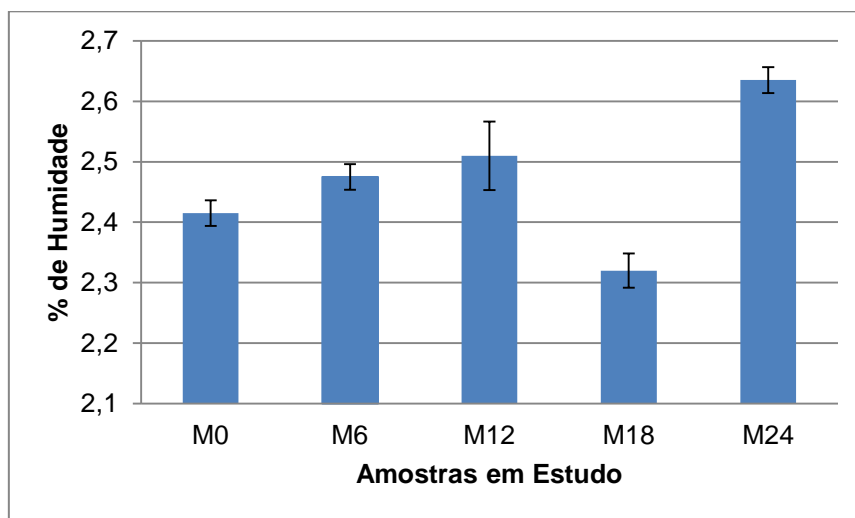


Figura 14 - Teor de humidade (%) relativo ao estudo de envelhecimento.

Pelos resultados verifica-se que, em termos gerais, os valores de humidade se encontram dentro do que era espectável para um café de torra média a intensa.

Relativamente às diferenças verificadas entre as amostras (Anexo 12), constatou-se de uma forma geral que à medida que as amostras envelhecem, a humidade tende a aumentar, apesar das embalagens aparentarem estar em boas condições de estanquicidade (Figura 15). Verificou-se contudo que, a amostra com 18 meses (M₁₈), apresentou valores diferentes das restantes amostras, estranhamente próximos da M₀. Tal dever-se-á ao facto de, aquando da moenda da amostra M₁₈, ter ocorrido um sobreaquecimento do moinho pois, devido ao elevado grau de humidade, a amostra não passava no crivo, obrigando o moinho a aquecer e, conseqüentemente, evaporar parte da humidade contida na amostra. O mesmo efeito não se verificou na amostra M₂₄ porque a moenda foi realizada de uma forma faseada evitando o entupimento no crivo, e conseqüentemente, o sobreaquecimento verificado na amostra anterior.

O valor de humidade adoptado para a amostra M₁₈, durante os cálculos de expressão dos resultados das análises físico-químicas em relação à matéria seca, foi obtido através da aplicação da

expressão da recta de regressão apresentada na Figura 15. Através da equação da recta chegamos ao valor de 2,576 % para a humidade da amostra em questão.

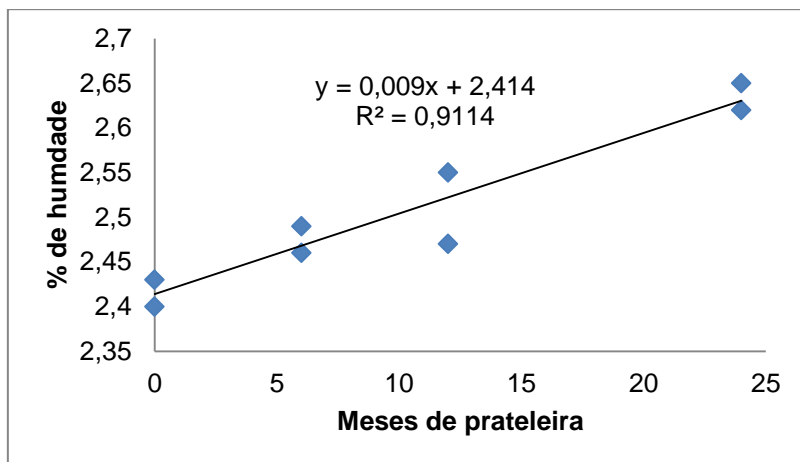


Figura 15 - Evolução do teor de humidade com o tempo de prateleira

4.3. Teor do Extracto Aquoso

O extracto aquoso representa a quantidade de substâncias capazes de se solubilizarem em água fervente. Substâncias estranhas podem ser responsáveis pela obtenção de maiores valores para este parâmetro, por outro lado, substâncias minerais podem causar reduções nesses valores (ALVES *et al.*, 1989).

Foi realizado um estudo preliminar com o objectivo de averiguar se realmente seria pertinente avaliar o teor do extracto aquoso das amostras. Para tal avaliou-se este parâmetro em duas amostras: uma produzida em Abril de 2011 (Ab 11) e outra em Junho de 2007 (Ju 07), ou seja, com uma diferença de 3 anos e 10 meses de período pós torra. Como mostra o Quadro 9, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas ($p \leq 0,05$) na quantidade de substâncias capazes de se solubilizarem em água fervente neste intervalo de tempo. Os resultados estão representados na Figura 16.

Quadro 9 - Teor de Extracto Aquoso

Amostra	Extracto Aquoso (%)*
Abril 11	28,405±0,205 ^a
Junho 07	29,215±0,417 ^a

*média ± desvio padrão, n=2; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras.

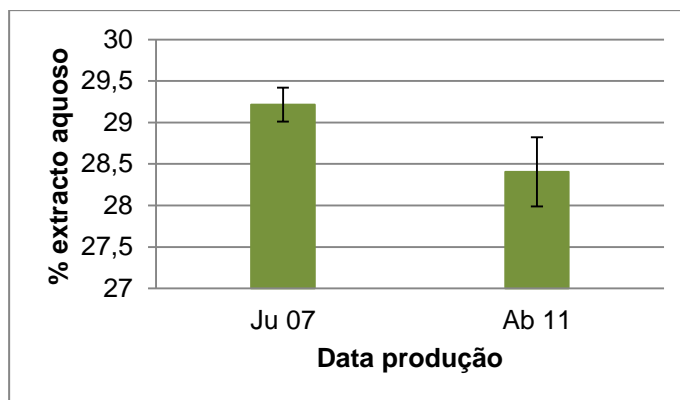


Figura 16 - Teor do extracto aquoso (%) de uma amostra recente e de uma amostra com elevado tempo de armazenamento.

Os resultados mostram que não ocorreu alteração sobre este parâmetro daí ter-se concluído não ser necessário avaliar o extracto aquoso de amostras produzidos no período intermédio.

Os valores obtidos estão em conformidade com os resultados de LICCIARDI *et al.* (2005) sobre valores médios de extracto aquoso de onze marcas comerciais de café torrado e moído, colhidas em Janeiro, Abril e Julho de 2000, bem como os obtidos no estudo do acondicionamento de café torrado e moído em sistemas unitários realizado por ANJOS (2005).

4.4. Cor

Avaliando as coordenadas cromáticas do sistema CIELab e CIELCh, obteve-se os valores presentes no Quadro 10 e Figura 17. Os valores de **C*** e **h°** foram obtidos com base nas respectivas coordenadas **a*** e **b***.

Quadro 10 - Coordenadas cromáticas das amostras de acordo com o sistema CIELab e CIELCh.

Amostra	L*	a*	b*	C*	h°
Padrão (Branco)	97,46	-0,02	1,72	1,72	-89,33
M₀	35,23±0,59 ^a	7,07±0,11 ^a	16,83±0,11 ^a	18,26±0,07 ^a	67,23±0,43 ^a
M₆	38,85±0,51 ^b	8,10±0,10 ^b	21,10±0,38 ^b	22,60±0,35 ^b	68,98±0,48 ^b
M₁₂	38,98±0,46 ^b	8,00±0,24 ^b	20,06±0,35 ^c	21,60±0,35 ^c	68,25±0,63 ^{a,b}
M₁₈	37,68±0,43 ^c	8,12±0,14 ^b	19,52±0,45 ^c	21,14±0,38 ^c	67,40±0,77 ^a
M₂₄	37,17±0,19 ^c	7,67±0,14 ^c	18,46±0,46 ^d	19,99±0,39 ^d	67,43±0,81 ^a

*média ± desvio padrão, n=10; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀”, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

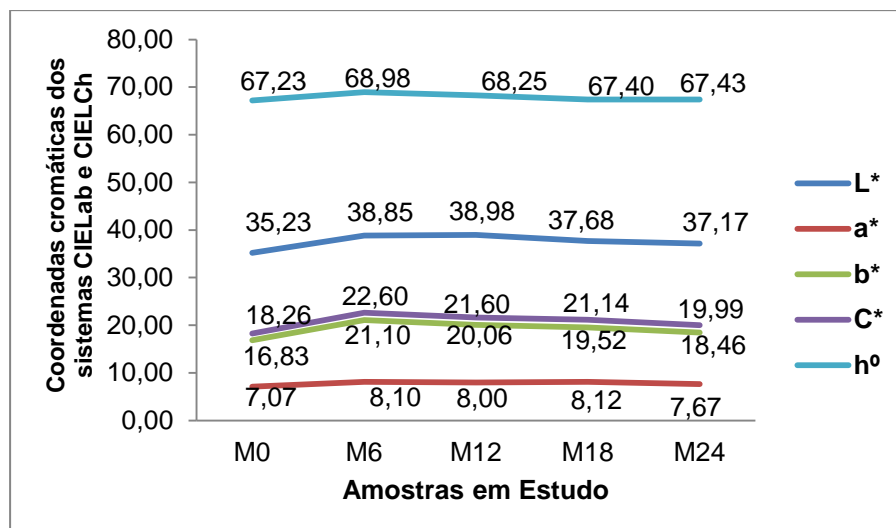


Figura 17 - Evolução das coordenadas cromáticas do sistema CIELab e CIELCh relativas ao estudo de envelhecimento

Verifica-se um perfil que é muito próximo para todas as amostras, em que os valores dos diferentes parâmetros aumentam nos seis primeiros meses, seguindo-se uma estabilização e finalmente um decréscimo aos 12 ou 18 meses de armazenamento. Assim constata-se que existe um padrão na evolução de todas as coordenadas cromáticas.

Relativamente à coordenada **L*** (luminosidade), a amostra com menor valor é a M_0 , muito possivelmente devido ao facto de ter sido recentemente torrada.

As coordenadas **a*** e **b*** (contribuição do verde/vermelho e do azul/amarelo, respectivamente) possuem valores positivos, ou seja, há maior contribuição das componentes do vermelho e do amarelo. A coordenada **C***, representante da saturação da cor, aumenta da amostra M_0 para a M_6 , mas depois diminui sucessivamente nas amostras com o decorrer dos meses pós torra. A coordenada **h°**, representante da tonalidade da cor, não apresenta diferenças significativas entre as diversas amostras, com excepção da amostra M_6 , cuja tonalidade é superior às restantes.

4.5. Acidez Titulável

A acidez titulável total (AT) representa a quantidade de ácido presente numa amostra, que é neutralizada com uma base de concentração conhecida, aquando de uma titulação. Na Quadro 11 e Figura 18 constam os resultados da quantificação da acidez titulável.

Quadro 11 - Teor de Acidez Titulável

Amostra	Acidez Titulável* (mL NaOH 0,1 N/100 g de matéria seca)
M ₀	135,454±5,170 ^a
M ₆	150,007±5,178 ^{ab}
M ₁₂	157,299±5,169 ^b
M ₁₈	149,878±5,163 ^{ab}
M ₂₄	146,107±0,010 ^{ab}

**média ± desvio padrão, n=2; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀, "M₆", "M₁₂", "M₁₈" e "M₂₄" representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.*

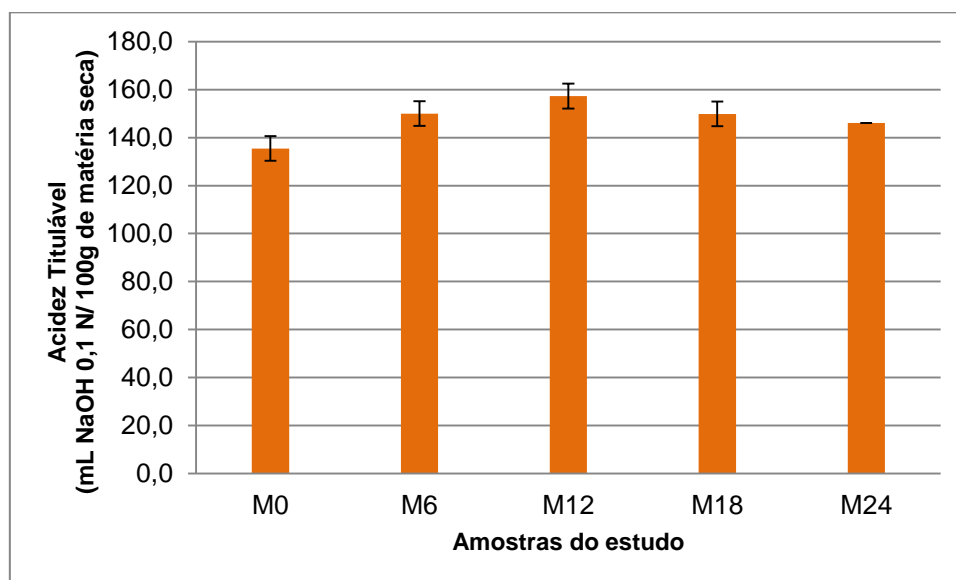


Figura 18 - Teor de acidez titulável relativo ao estudo de envelhecimento

Pelos dados obtidos constata-se que a acidez titulável aumenta até aos 12 meses e começa a diminuir a partir desta data, embora esta diminuição não apresente diferenças significativas. Tais diferenças apenas se verificam entre a amostra M₀ e M₁₂. Estes resultados são coerentes com os fornecidos pelas análises anteriormente referidas, principalmente a análise sensorial, já que evidenciam alterações das amostras que conduziram aumento de acidez durante o primeiro ano de armazenamento. O aumento da acidez será consequência de reacções de alteração da gordura, devido a reacções hidrolíticas.

No estudo levado a cabo por FERNANDES *et al.* (2006) relativo à acidez titulável de um blend armazenado por diferentes períodos, sob temperatura ambiente, verifica-se que, ao longo do período estudado (7 meses) a acidez titulável do café foi aumentando, obtendo-se um valor de 145,24 mL NaOH no M₀ e 169,018 mL NaOH no M₆. Tais resultados, embora diferentes dos obtidos neste estudo, confirmam que a AT tende a aumentar no primeiro semestre.

4.6. pH

O pH é uma medida da concentração de iões de hidrogénio (H^+). Os valores deste parâmetro, presentes no Quadro 12, mostram que apenas a amostra M_0 apresenta diferenças significativas relativamente às outras amostras, que são semelhantes entre si. Na Figura 19 é evidente o decréscimo dos valores de pH durante os primeiros 12 meses de armazenamento das amostras, embora as alterações tenham ocorrido com muito maior intensidade nos primeiros 6 meses

Quadro 12 - Teor de pH das amostras

Amostra	pH*
M_0	$5,775 \pm 0,035^a$
M_6	$5,555 \pm 0,021^b$
M_{12}	$5,525 \pm 0,007^b$
M_{18}	$5,550 \pm 0,028^b$
M_{24}	$5,545 \pm 0,007^b$

**média \pm desvio padrão, $n=2$; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M_0 , " M_6 ", " M_{12} ", " M_{18} " e " M_{24} " representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.*

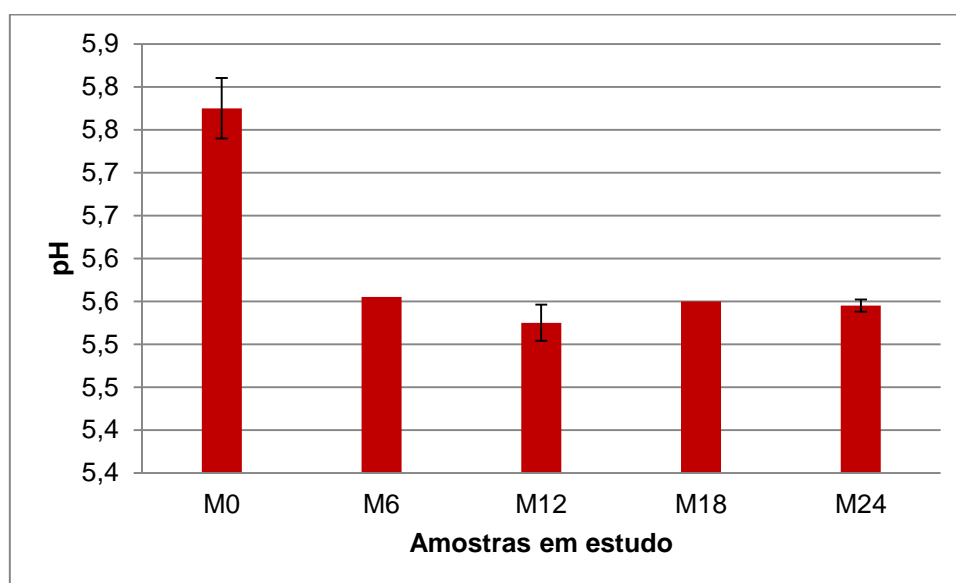


Figura 19 - Variação do pH durante o envelhecimento das amostras

Estes resultados confirmam o acréscimo de acidez que foi evidenciado através da análise da acidez titulável, o que comprova efectivamente que o café torrado com o passar do tempo, tende a acidificar, devido a fenómenos de degradação hidrolítica.

De acordo com CLIFFORD (1987), a gama de valores de pH é de 4,90-5,20 para cafés espécie arábica e 5,00-5,80 para cafés espécie robusta, o que acaba por estar de acordo com os valores de pH obtidos, tendo em conta que o blend utilizado tem maior quantidade de café robusta do que café arábica. O pH das amostras também se encontra, segundo FUJIOKA *et al.* (2008), dentro dos “limites de aceitação” para a bebida de café, pois está contida numa gama de pH cujos extremos são 4,95 e 5,99.

4.7. Teor de Gordura

Os resultados relativos à determinação (%) do teor de gordura estão no Quadro 12 e encontram-se representados na Figura 20.

Quadro 13 - Teor de gordura das amostras (expresso em matéria seca)

Amostra	Teor de Gordura (%) [*]
M ₀	11,763±0,932 ^a
M ₆	11,857±0,219 ^a
M ₁₂	12,072±0,274 ^a
M ₁₈	12,052±0,456 ^a
M ₂₄	13,494±0,097 ^a

**média ± desvio padrão, n=2; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.*

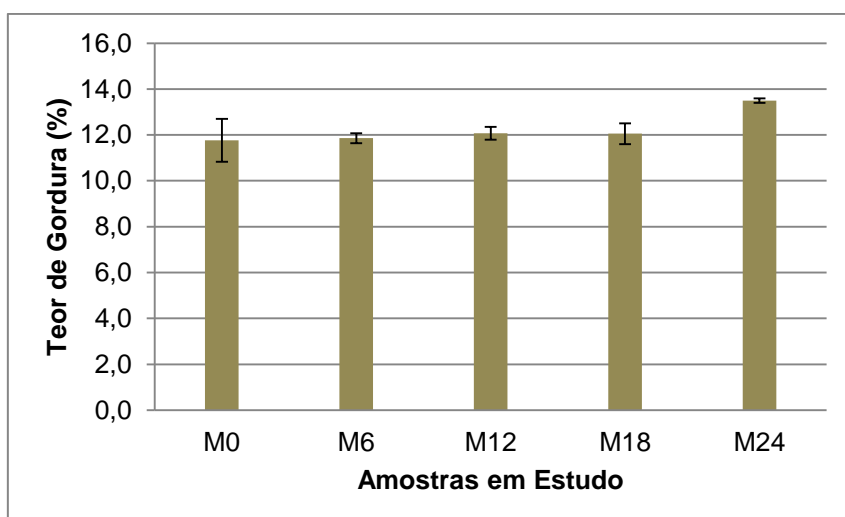


Figura 20 - Teor de gordura relativo ao estudo de envelhecimento

Ao analisar os dados verificamos que não existem diferenças estatisticamente significativas relativamente ao teor de gordura das diferentes amostras, ou seja, não ocorreram modificações significativas na quantidade de gordura das amostras com o seu envelhecimento.

SMITH (1989) refere que a percentagem do teor de gordura para o café robusta varia entre 11,0 e 16,0% e para o café arábica entre 14,5 e 20,0%. Os resultados obtidos por BICHO (2008), relativos à determinação do teor de gordura em três torras diferentes são, em média, de 15,37% para o café arábica e 8,12% para o café robusta. Assim, pelos dados referidos, podemos verificar que os resultados relativos à quantificação do teor de gordura estão de acordo com o esperado, visto o *blend* ser composto maioritariamente por café robusta.

4.8. Perfil de Ácidos Gordos

Os ácidos gordos podem ser divididos em saturados (não possuem dupla ligação entre seus átomos de carbono ou outro grupo funcional ao longo da cadeia) e insaturados (seguem o mesmo padrão dos ácidos gordos saturados, excepto pela existência de uma ou mais duplas ligações ao longo da cadeia). Alimentos contendo ácidos gordos insaturados podem sofrer, por exposição prolongada ao ar, oxidação nas ligações duplas, resultando na quebra da cadeia de carbonos na zona dessa ligação e consequente formação de aldeídos de cadeia curta, de sabor e odor desagradável (o ranço) (WIKILIVROS, 2011).

Na Figura 21, estão representados os resultados (Anexo 7) face à quantificação dos ácidos gordos presentes nas amostras de café através de leituras de cromatogramas (Anexo 14) obtidos no GC. Esta análise foi realizada apenas uma vez, sem recurso a repetição.

“M₀”, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

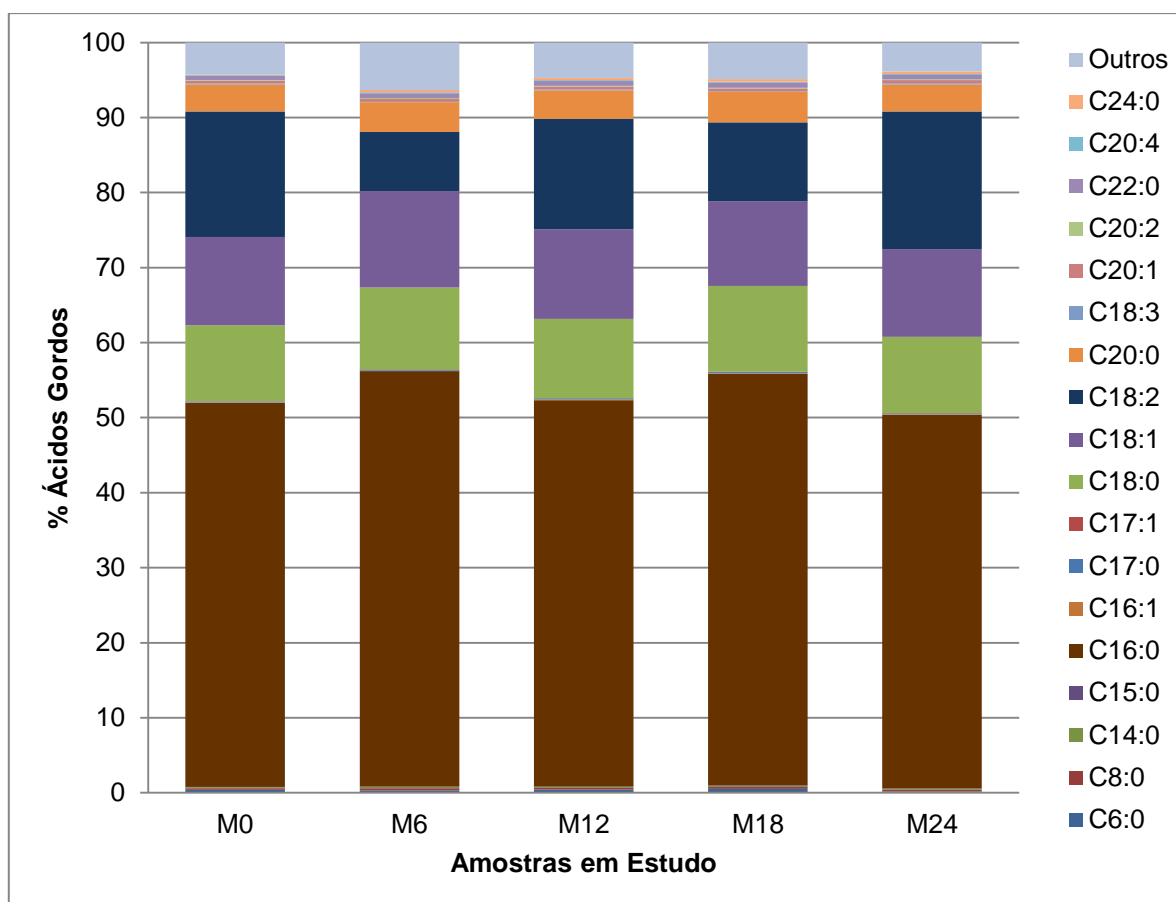


Figura 21 - Perfil de ácidos gordos das amostras

Os ácidos gordos maioritários são o palmítico (C16:0), o esterárico (C18:0), o oléico (C18:1), o linoléico (C18:2) e o araquídico (C20:0). Estes têm 52,54%, 10,64%, 11,90%, 13,66% e 3,80%, de teor de gordura, respectivamente. Verifica-se, através da Figura 22, que predominam os ácidos gordos saturados (AGS), seguido pelos ácidos polinsaturados (AGPI) e, finalmente, pelos ácidos monoinsaturados (AGMI).

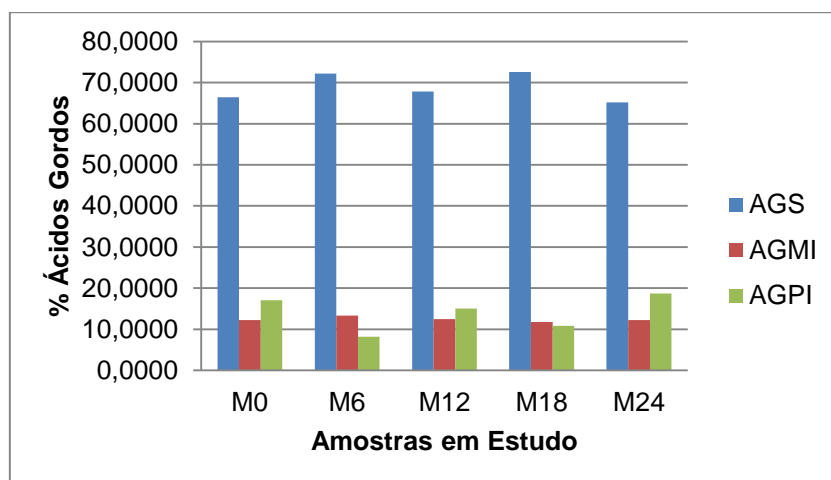


Figura 22 - Evolução dos ácidos gordos saturados (AGS), polinsaturados (AGPI) e monoinsaturados (AGMI)

Pode-se observar (Figura 23) que a percentagem de C16:0 aumenta ao fim de 6 meses e 18 meses, mas por outro lado, desce ao fim de 12 meses e, passados 24 meses, atinge o valor mais baixo verificado nas amostras. O C18:0 (ácido esterárico) e o C18:1 (ácido oléico) não apresentam grande variação na sua quantidade nas diferentes amostras, embora o C18:1 esteja ligeiramente em maior quantidade. O C20:0 (ácido araquídico) tem um perfil praticamente linear ao longo do envelhecimento das amostras. O C18:2 (ácido linoléico) diminui ao fim de 6 e 18 meses, mas aumenta aos 12 e 24 meses. Todos os restantes ácidos gordos estão em quantidades residuais. Estas oscilações não fornecem um perfil que permita descrever o efeito do envelhecimento no perfil dos ácidos gordos.

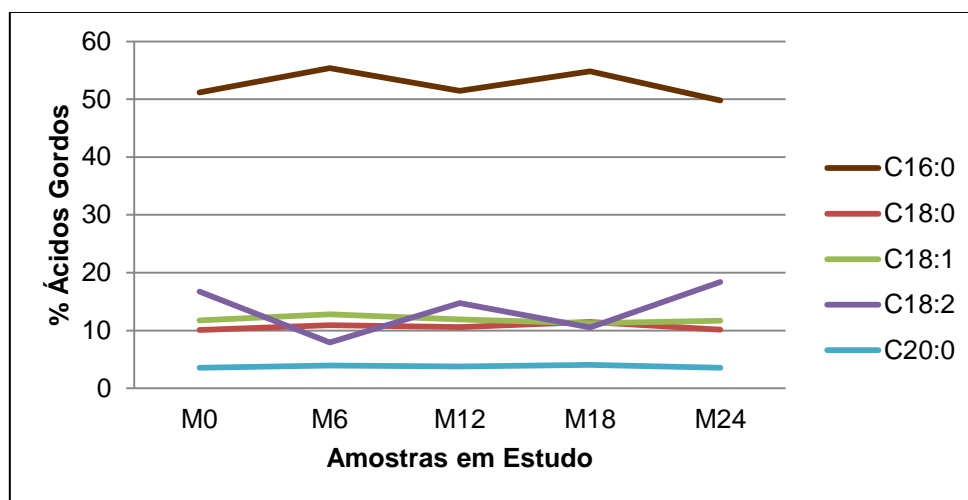


Figura 23 - Variação do teor dos ácidos maioritários durante o envelhecimento

Os ácidos designados na Figura 21 como *Outros*, correspondem a compostos não identificados que, supomos que terão cadeias com 24 ou mais carbonos.

De acordo com o trabalho realizado por VILA *et al.* (2005) sobre a evolução dos ácidos gordos durante o armazenamento de café torrado, verifica-se também a existência de C24:0 (ácido mirístico), C16:0 (ácido palmítico); C18:0 (ácido esterárico), C18:1 (ácido oléico), C18:2 (ácido linoléico), C20:0 (ácido araquídico), C18:3 (ácido linolénico) e C22:0 (ácido beénico). Neste estudo, em que o blend é composto por 80% de café arábica e 20% de café robusta, há maior quantidade de ácidos gordos saturados, seguidos pelos monoinsaturados e, por fim, os polinsaturados e detecta-se, ao fim de 180 dias de armazenamento, que ocorreu um aumento na ordem dos 22%, 23,7% e 15,3% nestes ácidos gordos, respectivamente.

4.9. Índice de Peróxidos

O índice de peróxidos representa a quantidade de substâncias presentes na amostra, expressa em miliequivalentes de oxigénio activo por kg de gordura, capazes de oxidar o iodeto de potássio em determinadas condições (REGULAMENTO (CEE) Nº 2568/91, 1991b)

Na verdade, a rancificação inicia-se antes de qualquer indicador possa acusar a sua existência. Os peróxidos formados na primeira fase de ranço são já produtos da oxidação dos lípidos. Para que a pesquisa da alteração do *ranço* seja completa será necessária a pesquisa, ou mesmo a quantificação, dos peróxidos existentes (ANÓNIMO, 2011b).

No Quadro 14 e Figura 24 estão representados os resultados da quantificação do índice de peróxidos.

Quadro 14 - Quantificação do Índice de Peróxidos (expresso em matéria seca)

Amostra	Índice de Peróxidos (meq O ₂ /kg de óleo)*
M ₀	7,531±0,041 ^b
M ₆	5,900±0,176 ^a
M ₁₂	13,316±0,599 ^c
M ₁₈	5,310±0,313 ^a
M ₂₄	6,491±0,016 ^{ab}

*média ± desvio padrão, n=2; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀, "M₆", "M₁₂", "M₁₈" e "M₂₄" representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

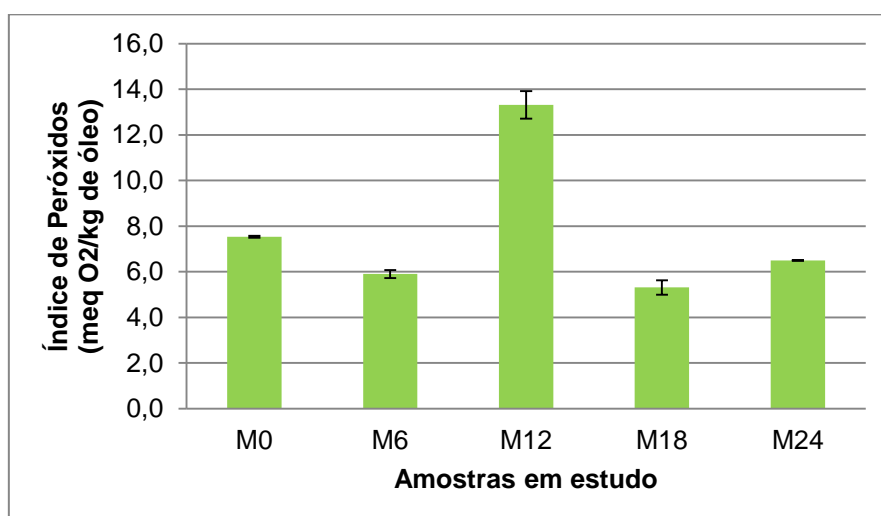


Figura 24 - Índice de peróxidos relativo ao estudo de envelhecimento

Sendo os peróxidos produtos de oxidação dos lípidos, pode-se considerar que, a amostra M₁₂, por apresentar um maior valor neste índice, é a amostra onde os efeitos de oxidação são mais intensos. Este facto pode ser explicado por uma contínua degradação dos lípidos do produto, por acção do oxigénio, que promove a degradação e alteração das gorduras, com formação de peróxidos. Nos meses seguintes, o valor do índice de peróxidos diminui devido à instabilidade destes compostos que evoluem para compostos mais voláteis, responsáveis por cheiros característicos resultantes de fenómenos de oxidação, como o ranço.

4.10. Teor de Cafeína e Trigonelina

Utilizando as concentrações já referidas para a elaboração das curvas de calibração para a cafeína e trigonelina, obteve-se as seguintes curvas.

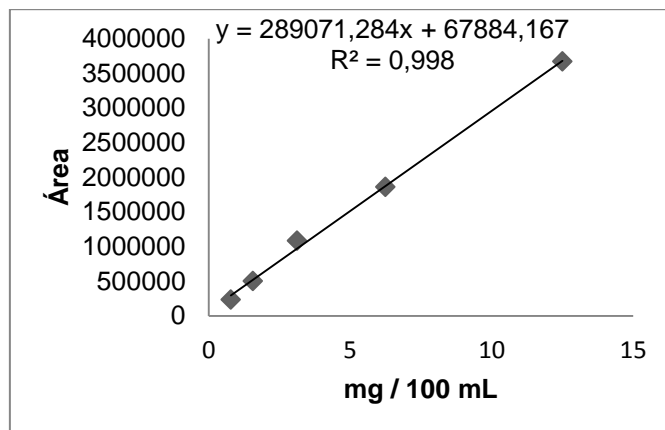


Figura 25 - Curva de calibração da cafeína

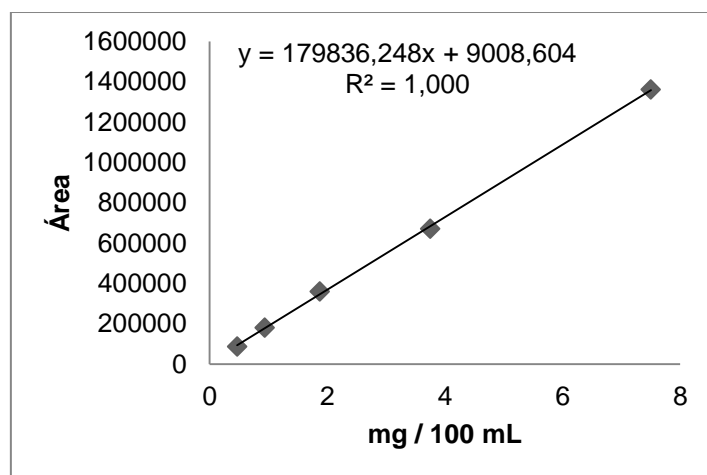


Figura 26 - Curva de calibração da trigonelina

Os resultados obtidos situavam-se dentro dos limites de detecção do método utilizado neste estudo, e dentro dos teores da curva de calibração.

A quantificação da cafeína e da trigonelina foi efectuada através do HPLC com base na integração de cromatogramas (Anexo 13) obtidos e com o auxílio das curvas de calibração respectivas. Os resultados constam no Quadro 15 e na Figura 27.

Quadro 15 - Quantificação da cafeína e trigonelina (expressa em massa seca)

Amostra	Trigonelina (%)	Cafeína (%)
M₀	0,446±0,018 ^a	2,001±0,105 ^a
M₆	0,583±0,012 ^b	2,188±0,032 ^a
M₁₂	0,617±0,018 ^b	2,047±0,064 ^a
M₁₈	0,587±0,020 ^b	1,978±0,043 ^a
M₂₄	0,629±0,022 ^b	2,031±0,118 ^a

*média ± desvio padrão, n=4; diferentes letras indicam diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre amostras; M₀, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

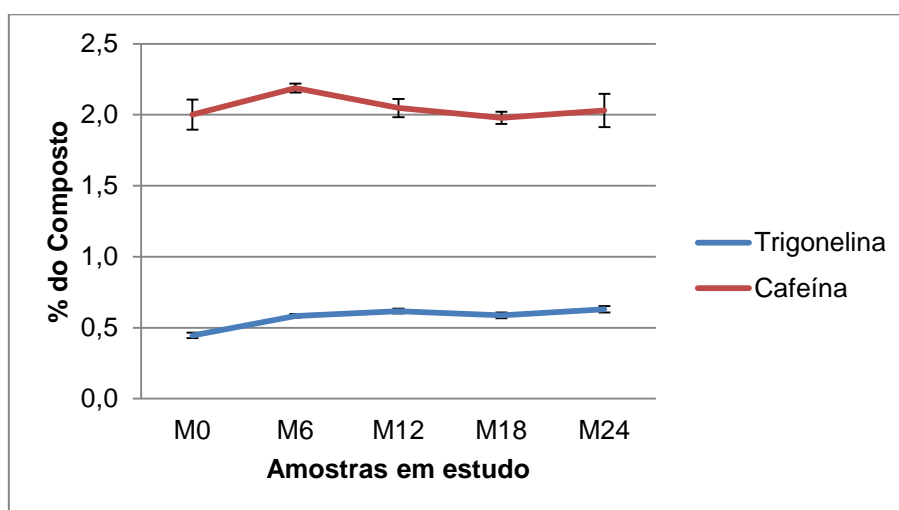


Figura 27 - Variação dos teores de cafeína e trigonelina (% na matéria seca) durante o envelhecimento das amostras.

A cafeína não sofreu alterações significativas entre as amostras analisadas, o que leva a concluir que este composto não se tende a alterar com os agentes de degradação do café. Segundo SMITH (1989), o teor de cafeína ronda 1% no café arábica e 2% no robusta, o que, visto o blend ser composto maioritariamente por este último, acaba por estar dentro dos valores esperados.

Relativamente à trigonelina, esta não apresentou diferenças significativas entre as amostras com excepção da amostra M₀, cujo valor foi inferior ao das restantes. Segundo NOGUEIRA *et al.* (2000) os valores obtidos para este parâmetro em cafés torrados provenientes do Estado de São Paulo são, em média, 0,6102%, o que ronda os valores obtidos neste ensaio.

Não conseguimos justificar o aumento de teor de trigonelina nos primeiros 6 meses, dado que os estudos que conseguimos localizar sobre a degradação deste composto apenas se debruçam sobre o efeito da torra, operação em que ocorre degradação da trigonelina em compostos como piridina e ácido nicotínico.

4.11. Características físico-químicas como índice de envelhecimento

Através de uma ACP (Figuras 28 e 29), procedeu-se a uma caracterização das amostras, nas diferentes fases de envelhecimento, atendendo às características físico-químicas onde se verificaram diferenças significativas, na tentativa de apontar alguns índices de envelhecimento do café torrado. No Anexo 11 constam os valores próprios (*eigenvalues*) e variâncias associados às variáveis individuais.

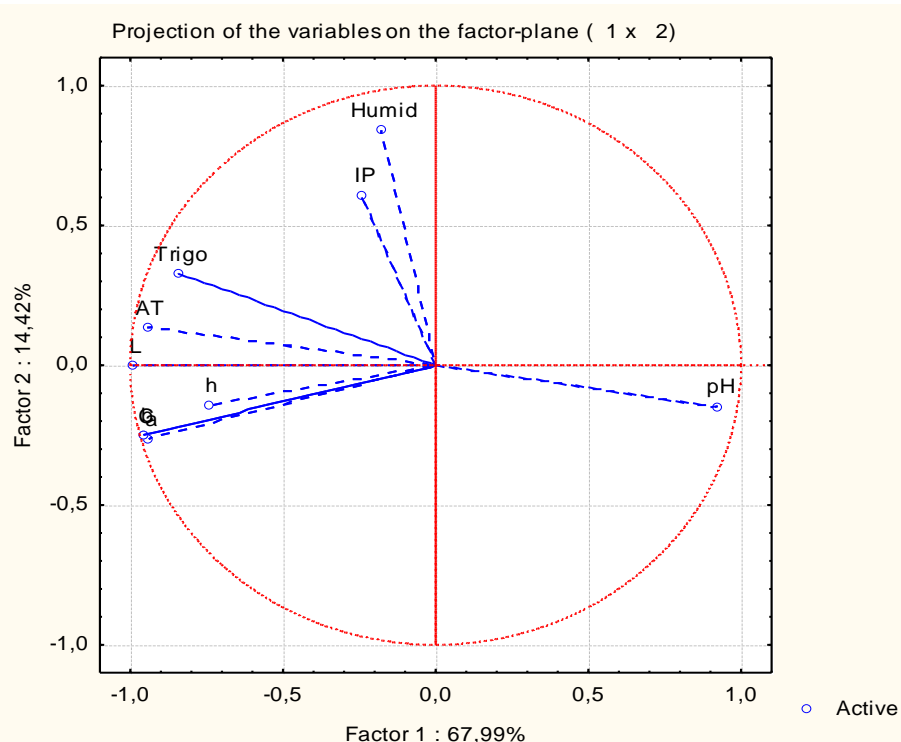


Figura 28 - Projecção de características físico-químicas sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise físico-química, relativa ao estudo de envelhecimento. “pH” representa o pH; “Humid” representa a humidade; “IP” representa o índice de peróxidos; “Trigo” representa a trigonelina; “AT” representa a acidez titulável; “L” representa a coordenada cromática luminosidade; “h” representa a coordenada cromática tonalidade; “C” representa a coordenada cromática saturação; “a” representa a coordenada cromática da contribuição das cores verde e vermelho; “b” representa a coordenada cromática da contribuição das cores azul e amarelo.

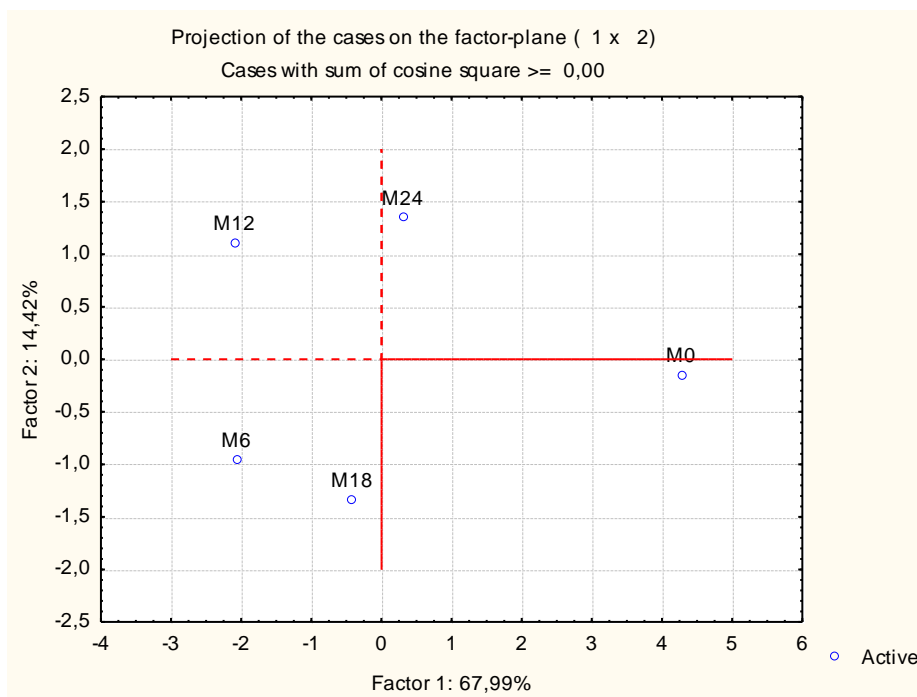


Figura 29 - Projecção das amostras de café sobre o plano F1xF2 definido pelas duas componentes principais resultantes da análise físico-química, relativa ao estudo de envelhecimento. “M₀”, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

É possível verificar que a amostra recém-torrada (M₀) apresenta características opostas às das restantes amostras. As amostras M₆ e M₁₂ são as que possuem maior intensidade dos diferentes parâmetros da cor, acidez titulável e trigonelina e menores valores de pH. O índice de peróxidos tem a sua maior intensidade na amostra M₁₂ enquanto a amostra mais antiga pode ser caracterizada essencialmente pelo seu maior teor de humidade.

Poder-se-á concluir, assim, que os períodos críticos da alteração, evidenciados pelas análises físico-químicas, se situam nos primeiros 12 meses (aumento de cor, acidez, trigonelina e índice de peróxidos). O envelhecimento progrediu nos meses seguintes com a redução ou estabilização da intensidade destas características, sendo o teor de humidade o único parâmetro que aumentou durante o envelhecimento.

5. Conclusões

O estudo incidiu sobre um conjunto de amostras com diferentes tempos de armazenamento após a torra (0, 6, 12, 18 e 24 meses) de forma a acompanhar o envelhecimento, de um mesmo *blend* comercial de café, com o objectivo de constatar as modificações que se verificavam, a nível sensorial e na composição físico-química, apontando possíveis índices de envelhecimento do café torrado em grão.

1 – Caracterização sensorial

A análise sensorial das amostras foi precedida por treino dos provadores realizado através de, provas de sabores básicos, de café arábica e café robusta e provas de reconhecimento do envelhecimento do café. Apesar de ter sido evidente a necessidade de um maior período de treino, os resultados obtidos nestas provas, e na globalidade do estudo, mostram que eles conseguiram atingir uma acuidade que permite validar a sua apreciação das amostras.

A análise sensorial das amostras mostrou que o envelhecimento provoca, no café torrado em grão, perda de intensidade de cheiro e sabor característicos bem como de cor, corpo e amargor. Dá-se, por outro lado, aumento de acidez e de sabor e cheiro a metálico. Os resultados evidenciam, de forma clara, que estas modificações ocorreram predominantemente durante o primeiro ano de armazenamento. A adstringência, não constitui um bom parâmetro para o reconhecimento do envelhecimento, segundo os provadores, na medida em que, praticamente não houve interações entre este e os restantes atributos e amostras.

Também muito evidente, foi o distanciamento das amostras de 12 e 18 meses relativamente à amostra de 24 meses o que mostra que durante o período entre 18 e 24 meses de armazenamento ocorrem transformações críticas na qualidade do café que o tornam definitivamente impróprio para consumo. Parece claro existir uma fase inicial de envelhecimento em que são evidentes a fragrância e sabor metálico e ácido (detectados nas amostras de 12 e 18 meses), que correspondem a uma fase inicial de oxidação das gorduras, tal como sugere COSTE (1959), e cuja progressão conduz ao desenvolvimento de cheiro e sabor a ranço (evidentes nas amostras de 24 meses).

2 – Caracterização físico-química

A análise físico-química permitiu inferir que a **humidade** aumenta com o envelhecimento, mesmo que o café se encontre devidamente acondicionado: Este parâmetro seguiu uma recta de regressão $y = 0,009x + 2,414$, com um coeficiente de determinação de 0,9114.

Relativamente à acidez, verificou-se que a **acidez titulável** aumentou até aos 12 meses (embora com maior intensidade nos primeiros 6 meses) e começou a diminuir a partir desta data. Da mesma forma, deu-se um decréscimo dos valores de **pH** durante os primeiros 12 meses de armazenamento das amostras, embora as alterações tenham ocorrido com muito maior intensidade nos primeiros 6 meses. O aumento da acidez será consequência resultante da alteração da gordura, devido a reacções hidrolíticas.

O valor do **índice de peróxidos** foi mais elevado 12 meses após a torra, o que indicará que será neste período de armazenamento que os efeitos da oxidação serão mais intensos. Sendo os peróxidos produtos de oxidação dos lípidos, este facto pode ser explicado por uma contínua degradação dos lípidos do produto, por acção do oxigénio, que promove a degradação e alteração das gorduras. Nos meses seguintes o valor do índice de peróxidos diminui devido à instabilidade

destes compostos que evoluirão para compostos mais voláteis, responsáveis por cheiros característicos resultantes de fenómenos de oxidação, com o ranço.

Estes resultados são coerentes com os fornecidos pela análise sensorial, que evidenciam alterações das amostras que se traduzem num aumento de acidez assim como no sabor e cheiro metálico, durante sobretudo o primeiro ano de armazenamento, e o aumento do sabor e cheiro a ranço aos 24 meses após a torra.

No que diz respeito à **cor**, a amostra M₆ é a que apresenta os parâmetros cromáticos mais elevados, ou seja, acaba por ser a amostra mais escura. Os valores dos diferentes parâmetros aumentam nos seis primeiros meses, seguindo-se uma estabilização e finalmente um decréscimo aos 12 ou 18 meses de armazenamento, indicando assim que o envelhecimento afectou a cor de todas as amostras, embora as modificações mais intensas tenham ocorrido nos primeiros 6 e 12 meses.

Os resultados da análise preliminar do teor de **extracto aquoso** mostram que não ocorreu alteração sobre este parâmetro, ou seja, o envelhecimento das amostras não parece ter afectado o teor de substâncias solúveis na bebida.

A determinação do teor de **gordura** mostrou que não ocorreram modificações significativas na quantidade de gordura das amostras com o envelhecimento.

O estudo do **perfil dos ácidos gordos** mostrou que os ácidos gordos maioritários são o palmítico (C16:0), o esterárico (C18:0), o oléico (C18:1), o linoléico (C18:2) e o araquídico (C20:0). Estes têm, respectivamente, 52,54%, 10,64%, 11,90%, 13,66% e 3,80% de teor de gordura. Os ácidos gordos saturados (AGS), polinsaturados (AGPI) e monoinsaturados (AGMI) correspondem, respectivamente, a 72,31%, 14,66% e 13,03% do total dos ácidos gordos, caso não consideremos a existência dos ácidos gordos não identificados (*Outros*). A variação destas diferentes fracções não foi, contudo, conclusiva sobre o efeito do envelhecimento no perfil dos ácidos gordos.

A quantidade de **cafeína** não sofreu alterações significativas entre as amostras analisadas, o que leva a concluir que este composto não tenderá a alterar-se durante o envelhecimento. Já no que diz respeito à **trigonelina**, foi observado um aumento estatisticamente significativo nos primeiros 6 meses de armazenamento, que ainda não conseguimos explicar dada a falta de conhecimento dos mecanismos de alteração deste composto à temperatura ambiente.

3 - Índices de envelhecimento

Deste trabalho concluiu-se que o café torrado em grão sofre alterações das suas características que podem ser divididas nas seguintes fases:

1ª Fase (0 a 18 meses): verifica-se uma redução de intensidade do *flavour* característico e corpo. Por outro lado, dá-se um aumento de acidez, de peróxidos, *flavour* a metálico, cor, e,

eventualmente, trigonelina, A maior parte destas modificações devem-se a alterações da gordura, devido sobretudo a reacções de hidrólise.

2ª Fase (18 a 24 meses): constata-se um aumento contínuo da humidade, enquanto os restantes parâmetros estabilizam ou decrescem de intensidade, com excepção do *flavour* a ranço, que aumenta, e do amargor que parece ter diminuído. Nesta fase as alterações da gordura evoluem relativamente à fase anterior, sendo já são evidentes, entre outros, os efeitos de reacções de oxidação, que definem, de forma marcante, o fim de vida do café torrado em grão para o consumo.

III. Referências Bibliográficas

- ALVES, G.; CAMPOS, C. M. T.; MORETTO, E.; PHILIPPI, J. M. S.; ARCHER, R. M.; GOULART, R.; GOULART, M. M. (1989) Controle de qualidade dos cafés comercializados em Santa Catarina no segundo semestre de 1986. *Boletim Bromasc*, [S.l.], 1(2): 72-80 (cit. FERNANDES *et al.*, 2003)
- ANDUEZA, S.; PEÑA, MP. e CID, C. (2003) Chemical and sensorial characteristics of expresso coffee as affected by griding and torrefacto roast. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 7034-7039 (cit. BICHO, 2008).
- ANJOS, V. (2005) *Estudo do acondicionamento de café torrado e moído em sistemas unitários*, Dissertação de Doutorado em Tecnologia dos Alimentos, Campinas, Faculdade de Engenharia dos Alimentos / Universidade Estadual de Campinas.
- ANÓNIMO (1996) *L'Assaggio dell'espresso*. Roma, Cimbali (cit. BARTOLOMEU, 1997).
- AOAC (1995) *Coffee and Tea*. AOAC International – Association of Official Analytical Chemists, vol 2. cap.30.
- BARTOLOMEU, H. (1997) *INDÚSTRIA DO CAFÉ, Do café cru ao café torrado*, Relatório de fim de curso de engenharia agro-industrial, Lisboa, Instituto Superior de Agronomia / Universidade Técnica de Lisboa.
- BELITZ, H.D.; GROCSH, W. (1988) *Química de los alimentos*, Zaragoza, Acribia (cit. BICHO, 2008).
- BICHO, N. (2008) *Estudo de Alguns Parâmetros Cromáticos, Sensoriais, Tecnológicos, Físicos e Químicos do Grão de Café*, Dissertação de Doutorado em Ciências do Ambiente, Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia / Universidade Nova de Lisboa.
- BLANC, M. (1979) Les acides carboxyliques du café: mise au point et résultats de diferentes déterminations. In: *Huitième Colloque Scientifique sur le Café*, ASIC, Paris, 73-78 (cit. CORREIA, 1990).
- CABRAL, A.C.D.; FERNANDES, M.H.C. (1982) *Embalagem para café torrado e café torrado moído*. *Boletim do Instituto de tecnologia de Alimentos*, 19(1): 1-9 (cit. ANJOS, 2005).
- CAMPOS, L.S., RODRIGUES, J.M.L. (1973) Aplicação dos métodos cromatográficos à análise dos aminoácidos livres dos cafés verde. In: *Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Dérivés*, ASIC, Paris, 91-96 (cit. CORREIA, 1990).
- CARDOSO, APS. (1994) *Café - Cultura e tecnologia primária*, Lisboa, Instituto de Investigação Científica Tropical.

- CHAPMAN, K.W.; LAWLESS, H.T.; BOOR, K.J. (2001) Quantitative descriptive analysis and principal component analysis for sensory characterization of ultrapasteurized milk. *Journal of Dairy Science*, **84**: 12-20 (cit. BICHO, 2008)
- CHERVIN, C.; FRANZ, P.; BIRRELL, F. (1996) Calibration tile slightly influences assessment of color change in pears from green to yellow using de L,a,b space. *HortScience* **31** (3): 471 (cit. BICHO, 2008).
- CLARKE, R.J., WALKER L.J. (1976) The interrelationship of potassium contents of green, roasted and instant coffees. *In: Septième Colloque Scientifique International sur le Café*, ASIC, Paris, 159-163 (cit. CORREIA, 1990).
- CLARKE, R.J. (1986) 25 years progress in coffee technology. *In: Onzième Colloque Scientifique International sur le café*, ASIC, Paris, 281-290 (cit. CORREIA, 1990).
- CLARKE, R.J. (1987) Grading, storage, pre-treatments and blending. *In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (eds.) Coffee technology*, vol. 2, 35-58 (cit. BARTOLOMEU, 1997).
- CLARKE, R.J. (1987) Green coffee processing. *In: CLIFFORD M. N., WILSON, K. C. (eds) Coffee, botany, biochemistry and production of beans and beverage*. Nova Iorque: Croom Helm e Methuen Inc., 230-250.
- CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (1989) *Coffee, vol. 2, Coffee Technology*, 2nd ed. London, Elsevier Applied Science Publishers (cit. ANJOS, 2005).
- CLARKE, R.J. (1989) Roasting and grinding. *In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (eds). Coffee Technology* 2nd ed., London, Elsevier Applied Science Publishers, 73-88 (cit. ANJOS, 2005).
- CLIFFORD, M.N. (1985) Chlorogenic Acids, *In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (eds), Coffee, Vol.1, Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 153-202 (cit. CORREIA, 1990).
- CLIFFORD, M.N. (1987) Chemical and physical aspects of green coffee products. *In CLIFFORD, M.N., WILSON, K.C. (eds) Coffee, botany, biochemistry and production of beans and beverage*. Nova Iorque: Croom Helm e Methuen Inc., 305-374 (cit. BICHO, 2008).
- CORREIA, A. (1990) *Influência da torra na evolução dos ácidos clorogénico do café*, Dissertação de Doutoramento, Lisboa, Instituto Superior de Agronomia / Universidade Técnica de Lisboa, 106-140
- CORREIA, A. (1995) *Manual da tecnologia do café*, Porto, Associação de Técnicos de Culturas Tropicais.
- CORTE DOS SANTOS, A. (1971) *Contribuição para o estudo de tecnologia de campo no café robusta*, Luanda, Instituto do Café de Angola (cit. CORREIA, 1990).
- COSTE, R. (1959) *Les caféiers et les cafés dans le monde. Les cafés*, Paris, Larosse (cit. BARTOLOMEU, 1997).

COSTE, R. (1992) *Coffee: the plant and the product*, London, MacMillan Press Ltd. (cit. BICHO, 2008).

CROS, E.; FOURNY, G.; GUYOT, B.; ROULY, M.; VINCENT, J.C. (1980) Evolution d'un café arábica torrefié stocké dans quatre emballagens modèles. *In: Neuvième Colloque Scientifique International sur le Café*, Paris, ASIC, 345-352 (cit. BARTOLOMEU, 1997).

DA PORTO, C.; NICOLI, M.C.; SEVERINI, C.; SENSIDONI, A.; LERICI, C.R. (1991) Study on physical and physicochemical changes in coffee beans during roasting, Note 2. *Italian Journal of Food Science*, (3): 197-207 (cit. ANJOS, 2005).

DART, S.K.; NURSTEN, H.E. (1986) Volatile components, *In: Clarke, R.J.; Macrae, R. (eds.) Coffee Vol. 1, Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 223-265 (cit. ANJOS, 2005).

DECRETO-LEI nº53/89 (1989) *Acondicionamento e rotulagem café e outros*. Ministério da Agricultura, Pêscas e Alimentação.

ESTEVES, A.B.; SANTOS OLIVEIRA, J. (1970) Contribuição para o estudo das características dos cafés de Angola, *Junta de Investigação dos Cafés do Ultramar – estudos ensaios e documentos*, **126**: 49-121 (cit. BICHO, 2008).

FERNANDES, S.; PEREIRA, R.; PINTO, N.; NERY, M.; PÁDUA, F. (2003) Constituintes químicos e teores de extrato aquoso de cafés arábica (*Coffea arabica* L.) e Conilon (*Coffea canephora* Pierre) torrados, *Ciência e Agrotecnologia*, **27**(5): 1076-1081

FERNANDES, S.; PEREIRA, R.; BORÉM, F.; NERY, F.; PÁDUA, F. (2006) Alterações químicas em cafés torrados e moídos durante o armazenamento. *R. Bras. Armaz., Viçosa-Especial Café*, (9): 12-18.

FERRÃO, J. (2009) *O CAFÉ, A bebida negra dos sonhos claros*, Lisboa, Chaves Ferreira Publicações.

FLAMENT, I.; CHEVALLIER, C. (1988) Analysis of volatile constituents of coffee aroma, *Chemistry and Industry*, (18): 592-596 (cit. ANJOS, 2005).

FLORÊNCIO, M.I.S.; RAPOSO, E.J. (1974) O problema da cor – especificações paramétricas, *Instituto Nacional de Investigação Industrial. Ministério da Economia*, Lisboa (cit. BICHO, 2008).

FLOROS, J.D. (1990) Controlled and modified atmospheres in food packaging and storage, *Chem. Eng. Progress*, **86**(6):25-32 (cit. BARTOLOMEU, 1997).

FOURNY, G.; CROS, E.; VINCENT, J.C. (1983) Étude préliminaire de l'oxydation de l'huile de café. *In: Dixième Colloque Scientifique International sur le Café*, ASIC, Paris, 235-246 (cit. CORREIA, 1990).

FUJIOKA, K.; SHIBAMOTO, T. (2008) Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees, *Food Chemistry* **1**: 217-221 (cit. BICHO, 2008).

GALOTTO, M.J. (1996) Control de las propiedades barrera de los envases plásticos destinados al envasado de alimentos, *InfoPack E+E*, **17**: 34-36 (cit. BARTOLOMEU, 1996).

GLOMAUD, J.C.; PERCHERON, F.; COURTOIS, J.E. (1966) Teneurs comparées en oligosaccharides de quelques variétés de café vert. Étude préliminaire des polysaccharides extractibles par l'eau. In: *Deuxième Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Derivés*, IFCC, Paris, 39-43 (cit. CORREIA, 1990).

GONÇALVES, M.L.S.S. (2001) *Métodos instrumentais para análise de soluções – Análise quantitativa*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 4ª edição (cit. RIBEIRO, 2010)

GUTIÉRREZ, C.; ORTOLÁ, M.D.; CHIRALT, FITO, P. (1993) Análises por MEB de la porosidade del café tostado. In: *Quinzième Colloque Scientifique International sur le Café*, Montpellier. Anais. Paris, ASIC, 661-671 (cit. ANJOS, 2005).

GUTIÉRREZ, I. (1996) Los materiales complejos y su aplicación en el envasado de alimentos. *InfoPack E+E*, **22**: 28-40 (cit. BARTOLOMEU, 1996).

HEISS, R.; RADTKE, R.; ROBINSO, L. (1977) Packaging and marketing of roasted coffee. In: *Huitième Colloque Scientifique International Sur le Café*, Abidjan. Anais. Paris, ASIC, 163-174 (cit. ANJOS, 2005).

HO. C.T.H.; HWANG, I.; YU, T.H.; ZHANG, J. An overview of the Maillard reactions related to aroma generation in coffee. In: *Quinzième Colloque Scientifique International Sur le Café*, Montpellier, Anais, Paris, ASIC, 1993, 519-527 (cit. ANJOS, 2005).

ILLY, A.; ILLY; VIANI, R.; ILLY, E.; MACRAE, R.; PETRACCO, M.; SONDAHL, M.; VALUSSI, S. (1998) *Espresso Coffee: The Chemistry of Quality*, 3rd ed. London, Academic Press Limited (cit. ANJOS, 2005).

ISO 5492 (1992) *Sensory analysis-vocabulary; analyse sensorielle-vocabulaire*, International Organization for Standardization (cit. BARTOLOMEU, 1997)

ISO 10095 (1992) *Coffee-Determination of caffeine content-Method using high-performance liquid chromatography*. International Organization for Standardization (cit. BICHO, 2008).

ISO 4121 (2003) *Sensory Analysis. Guidelines for the use of quantitative response scales*. International Organization for Standardization (cit. BICHO, 2008)

ISO 6658 (2005) *Sensory Analysis. Methodology – general guidance*. International Organization for Standardization (cit. BICHO, 2008)

KADEN, O.F. (1966) Effects de antioxydants lors de la torréfaction de café robusta. In: *Deuxième Colloque International sur la Chimie de Cafés Verts, Torréfiés et leurs Derivés*, IFCC, Paris, 203-206 (cit. CORREIA, 1990).

LABUZA, T.P. (1971) Kinetics of lipid oxidation in foods. CRC critical reviews. *Food. Technology* **27** (3): 355-405 (cit. BARTOLOMEU, 1997).

LABUZA, T.P.; CARDELLI, C.; ANDERSON, E.; SHIMONI, E. (2001) Physical Chemistry of Roasted and Ground Coffee: shelf life improvement for flexible packaging. In: *Dix-neuvième Colloque Scientifique International Sur le Café*, Trieste. Anais, ASIC, 39 (cit. ANJOS, 2005),

LICCIARDI, R.; PEREIRA, R.; MENDONÇA, L.; FURTADO, E. (2005) Avaliação físico-química de cafés torrados moídos, de diferentes marcas comerciais, da região sul de Minas Gerais. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, **25** (3): 425-429.

MACRAE, R. (1985) Nitrogenous components, In CLARKE, R.J.; MACRAE, R. (eds) *Coffee vol. 1 Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 115-152 (cit. CORREIA, 1990).

MCGUIRE, R.G. (1992) Reporting of objective colour measurements, *HortScience*, **27**: 1254-1255 (cit. BICHO, 2008).

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.; THOMAS, M.J.K. (2002) *Vogel – Análise química quantitativa*. LTC Editora, Rio de Janeiro, 6ª edição (cit. RIBEIRO, 2010).

NETO, J.M.M.; MOITA, G.C. (1998) Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, **21**: 467-469 (cit. BICHO, 2008).

NICOLI, M.C.; INNOCENTE, N.; PITTIA, P.; LERICI, C.R. (1993) Staling of roasted coffee: Volatile release and oxidation reactions during storage. In: *Quinzième Colloque Scientifique International Sur le Café*. Paris, ASIC. 557-566 (cit. BARTOLOMEU, 1997).

NOGUEIRA *et al.* (2000) Otimização da metodologia para a determinação simultânea de cafeína, trigonelina e ácido clorogénico em café utilizando HPLC com coluna de permeação em gel. In: *Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*, Poços de Caldas, Minas Gerais.

NORONHA, J. (2003) *Análise Sensorial – Metodologia*, Escola Superior Agrária de Coimbra

NP 3659 (1991) *Café torrado. Determinação da perda de massa por secagem*: Lisboa, Instituto Português da Qualidade

NP ISO 8586-1 (2001) *Análise sensorial. Guia geral para a selecção, treino e controlo dos provadores. Parte 1: Provadores qualificados*: Lisboa, Instituto Português da Qualidade

NP 4420 (2002) *Análise sensorial – Café verde: Preparação de uma amostra para análise sensorial*: Lisboa, Instituto Português da Qualidade

- NUTRICAFÉS (2009a) Folheto Informativo sobre café arábica e robusta, moenda e análise sensorial.
- NUTRICAFÉS (2009b) Comunicação oral.
- OHLWEILER, O.A. (1981) *Fundamentos de análise instrumental*, Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos Editora (cit. RIBEIRO, 2010)
- ORTOLÁ, M.D. (1993) Control Cinético y termodinâmico de las interacciones água-café tostado. *In: Neuvième Colloque Scientifique International sur le Café*, Paris, ASIC, 672-681 (cit. BARTOLOMEU, 1997).
- PENDERGRAST, M. (1999) Un common grounds: the history of coffee and how it transformed our world, New York, *Basics Books eds*, 457 (cit. BICHO, 2008).
- PERALTA, M.F., et al. (1973) Constituïntes minerais dos cafés de Angola. *In: Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Dérivés*, ASIC, Paris, 85-90 (Cit. CORREIA, 1990).
- PEREIRA, A., PEREIRA, M.N. (1973) Ácidos aminados de cafés. *In: Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Dérivés*, ASIC, Paris, 85-90 (cit. CORREIA, 1990).
- POISSON, J. (1979) Aspects chimiques et biologiques de la composition du café vert. *In: Huitième Colloque International sur le Café*, ASIC, Paris, 33-57 (cit. CORREIA, 1995).
- PrNP 3600 (1990) *Produtos do cacau e do chocolate: determinação do pH*: Lisboa, Instituto Português da Qualidade
- REGULAMENTO (CEE) Nº 2568/91 (1991a) *Análise por cromatografia em fase gasosa de ésteres metílicos de ácidos gordos (Anexo XA)*: 67-77
- REGULAMENTO (CEE) Nº 2568/91 (1991b) *Determinação do índice de peróxidos (Anexo III)*: 33-34
- ROSA, M.D. (1980) Evoluzione di alcuni caratteri fisici del caffè nel caso di trattamenti termici condotti a temperatura costante. *Industria delle Bevande*, 9: 466-472. (cit. CORREIA, 1990).
- RIBEIRO, I. (2010) *Validação de técnicas analíticas para determinação de resíduos de pesticidas em vinho*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia/Universidade Técnica de Lisboa.
- ROTHFOS, B. (1986) *Coffee Consumption*, Hamburgo, Gordian-Max Rieck (cit. BARTOLOMEU, 1997).
- SCAA (2008) SCAA Cupping Protocols - Protocolo para análise sensorial de café (Metodologia SCAA)

SIVETZ, M.; DESROSIER, N.W. (1979) *Coffee technology*. Westport, AVI Publishing Co. (cit. BARTOLOMEU, 1997).

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. (1992) Principles of instrumental analysis, USA, *Saunders College Publishing*, 579-625 (cit. RIBEIRO, 2010)

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. (2000) Analytical chemistry – An introduction, USA, *Tomson Learning, Inc*, 547-611; 646-678 (cit. RIBEIRO, 2010).

SMITH, A.W. (1989) Introduction. In CLARKE, R.J.; MACRAE R. (eds), *Coffee, I: Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 1-41 (cit. BICHO, 2008)

SOUSA, M.R. (1952a) História breve do café. II Parte, *Actividade Económica de Angola*, (31/32): 75-85 (cit. CORREIA, 1990).

SOUSA, M.R. (1952b) História breve do café. II Parte, *Actividade Económica de Angola*, (33): 5-162 (cit. CORREIA, 1990).

TEIXEIRA, A. (1999) *Noções gerais sobre: A cultura, o prepare e a classificação do café*, ASSICAFÉ, São Paulo (cit. ANJOS, 2005).

TRUGO, L.C. (1985) Carbohydrates, In CLARKE, R.J., MACRAE, R. (eds) *Coffee Vol. 1 Chemistry*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 83-114 (cit. CORREIA, 1990).

VILA, M.; ANDUEZA, S.; PEÑA, M.; CID, C. (2005) Fatty acid evolution during the storage of ground, roasted coffees. *JAOCs*, **82** (9): 639-646

WOODMAN, J.S., et al. (1969) The carboxylic acids of brewed coffee. In: *Troisième Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Dérivés*, ASIC, Paris, 137-143 (cit. CORREIA, 1990).

WURZIGER, J. (1963) L'huile du café vert et du café torréfié. In: *Première Colloque International sur la Chimie des Cafés Verts, Torrefiés et leurs Dérivés*, IFCC, Paris, 113-122 (cit. CORREIA, 1990).

1. Cibergrafia

ABIC (2011) *História*. In: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38> **(15/06/2011)**

ANÓNIMO (2011a) *Cromatografia líquida de alta eficiência - Análise da cafeína em bebidas por HPLC*. In: https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/49904/1/LQIII-Cromat_HPLC_Cafeina.pdf **(31/10/2011)**

ANÓNIMO (2011b) *Índices químicos para caracterização de fármacos lipídicos*. In: <https://woc.uc.pt/ffuc/getFile.do?tipo=2&id=1942> **(04/11/2011)**

COFFEERESEARCH (2011a) *Coffee Plant Agriculture*. In: <http://www.coffeeresearch.org/agriculture/main.htm> **(13/07/2011)**

COFFEERESEARCH (2011b) *Arabica and Robusta Coffee Plant*. In: <http://www.coffeeresearch.org/agriculture/coffeeplant.htm> **(13/07/2011)**

EUROPEAN COFFEE FEDERATION (ECF) (2010) *European Coffee Report 2009* in: http://www.ecf-coffee.org/images/stories/European_Coffee_Report_2009.pdf **(29/06/2011)**

FAOSTAT (2011a) *Topo da produção de café verde em 2009*. In: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> **(09/11/2011)**

FAOSTAT (2011b) *Topo das importações de café torrado em 2009*. In: <http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx> **(09/11/2011)**

FAOSTAT (2011c) *Topo das exportações de café torrado em 2009*. In: <http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx> **(09/11/2011)**

ICO (2011a) *A história do café*. In: http://www.ico.org/pt/coffee_storyp.asp?section=Sobre_o_café **(15/06/2011)**

ICO (2011b) *Aspectos botânicos*. In: http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp?section=Sobre_o_café **(16/07/2011)**

ICO (2011c) *Vocabulário para descrever os sabores da bebida do café: definições*. In: http://www.ico.org/pt/vocab_p.asp?section=Sobre_o_café **(25/10/2011)**

MARQUES, G. (2005) *Análise em componentes principais – Processamento Estatístico de Sinais*. In: <http://www.deetc.isel.ipl.pt/comunicacoes/disciplinas/pes/pca.pdf> **(05/11/2011)**

SETTE, J. (2011) *How will the Industry cope with prices at \$4.00/lb?*. Speciality Coffee Association of Europe - World of Coffee. In: <http://www.ico.org/news/1106-scaemaastricht.pdf> **(29/06/2011)**

WIKILIVROS (2011) *Bioquímica/Ácidos Gordos,* *In:*
http://pt.wikibooks.org/wiki/Bioqu%C3%ADmica/%C3%81cidos_gordos **(07/11/2011)**

ZECUPPA WHOLESale COFFEE (2011) *Coffea Plant Varietie.* *In:*
<http://www.zecuppa.com/coffeeterms-plant-varieties.htm> **(11/07/2011)**

IV. Anexos

Anexo 1 – Prova da acuidade gustativa

Folheto Informativo - Acuidade Gustativa

Doce: Qualifica o sabor elementar provocado por soluções aquosas de diversas substâncias tais como a sacarose (NP ISO 8586-1, 2001). Percebido na extremidade da língua.

Salgado: Qualifica o sabor elementar provocado por soluções aquosas de diversas substâncias tais como o cloreto de sódio (NP ISO 8586-1, 2001). Percebido na parte lateral da língua.

Ácido: Qualifica o sabor elementar provocado por soluções aquosas diluídas da maior parte das substâncias ácidas (ácido cítrico, ácido tartárico, etc.) (NP ISO 8586-1, 2001). Percebido nos lados posteriores da língua.

Amargo: Qualifica o sabor elementar provocado por soluções aquosas diluídas de diversas substâncias tais como a cafeína (NP ISO 8586-1, 2001). Percebido no fundo da língua.

Adstringente: Sensação associada à secura provocada na boca depois da degustação da bebida (ICO, 2011c), provocando a contracção da superfície das mucosas da boca (ISO 5492:1992);

Metálico: Qualifica o sabor elementar produzido por soluções aquosas de sulfato ferroso (NP ISO 8586-1, 2001).

Folha de Prova A – Acuidade Gustativa

Nome: _____

Data: ____/____/____

Coloque um (X) no atributo que melhor caracterize cada amostra

Código	Sensação Bucal						
	Doce	Ácido	Amargo	Salgado	Adstringente	Metálico	Água sem adição de compostos
M3A							
47S							
2C8							
3GM							
Z65							
1GT							
XB9							

Anexo 2 – Atributos sensoriais a considerar durante a prova das bebidas

Atributos a Avaliar na Bebida do Café

Visuais

- **Cor;**

Olfactivos

- **Fragrância Seca** - Percepção olfactiva, resultante da libertação de compostos voláteis, do grão torrado moído seco;
- **Fragrância Húmida** - Percepção olfactiva, resultante da libertação de compostos voláteis da bebida preparada com os grãos torrados e moídos;

Gustativos

- **Acidez** - Sabor perceptível nas zonas laterais da língua. (Quanto maior a altitude de cultivo, maior a acidez do café. Os arábicas são, por isso, mais ácidos que os robusta) (NUTRICA FÉS, 2009a);
- **Amargor** - Sabor perceptível no fundo da língua (NUTRICA FÉS, 2009a);
- **Doçura** - Sabor perceptível na extremidade da língua (NUTRICA FÉS, 2009a);

Sensações Bucais

- **Corpo** - Associado à impressão de bebida concentrada e com consistência da boca (ISO 5492:1992), provocando a sensação de permanência e preenchimento (ICO, 2011c);
- **Adstringência** - Sensação associada à secura provocada na boca depois da degustação da bebida (ICO, 2011c), provocando a contracção da superfície das mucosas da boca (ISO 5492:1992);

Anexo 3 – Folha de Prova dos Cafés Arábica e Robusta

Folha de Prova B – Cafés Arábica e Robusta

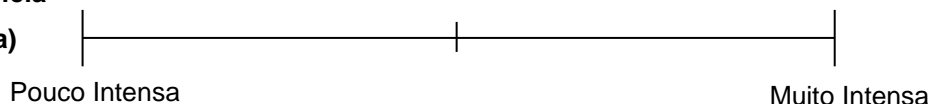
Nome: _____

Data: ____/____/____

Amostra: _____

Fragrância

(seca)



Fragrância

(húmida)



Cor

Pouco Intensa

Muito Intensa

Corpo

Pouco Intenso

Muito Intenso

Doçura

Ausente

Muito Intensa

Amargor

Ausente

Muito Intenso

Acidez

Ausente

Muito Intensa

Adstringência

Ausente

Muito Intensa

Anexo 4 – Folha de Prova de Reconhecimento do Envelhecimento do Café

Folha de Prova C – Reconhecimento do Envelhecimento do Café

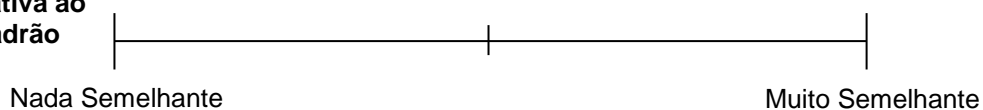
Nome: _____

Data: ____/____/____

Amostra: _____

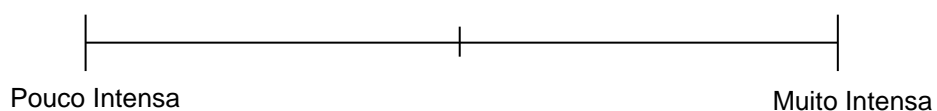
Fragrância (Húmida)

Relativa ao
padrão

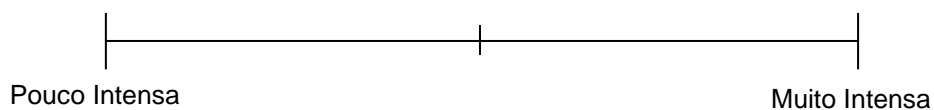


Fragrância (Húmida)

Outras (ex: floral, chocolate, ranço, químico, metálico, etc.) _____

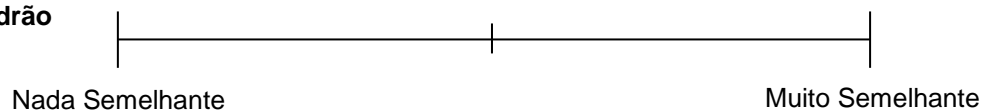


Cor



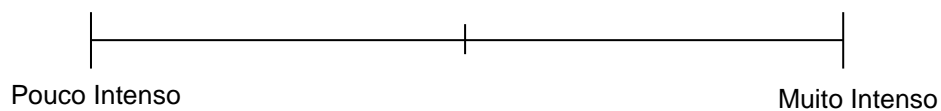
Sabor

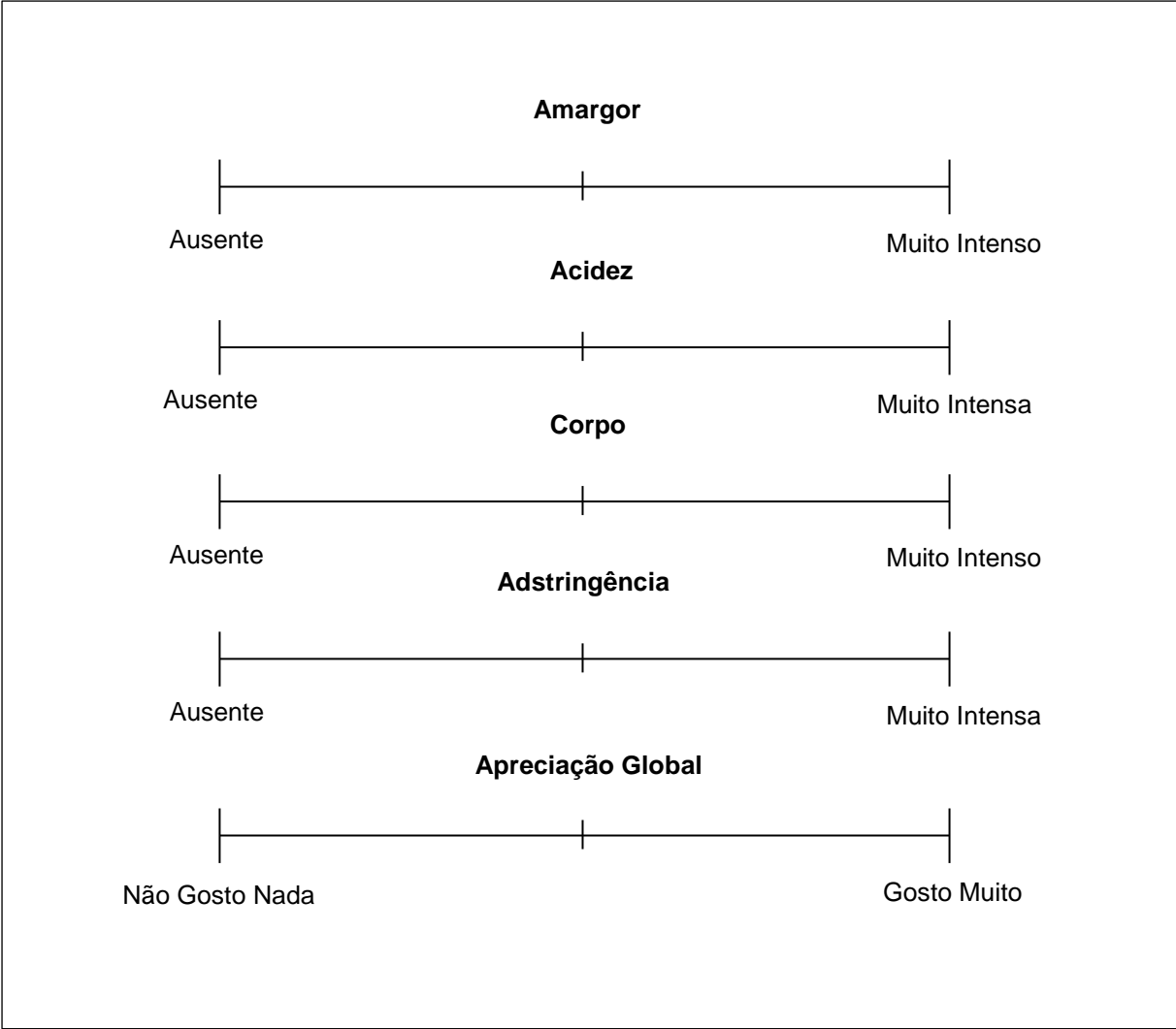
Relativo ao
padrão



Sabor

Outras (ex: floral, chocolate, ranço, químico, metálico, etc.) _____





Anexo 5 – Folha de Prova das Amostras em Estudo

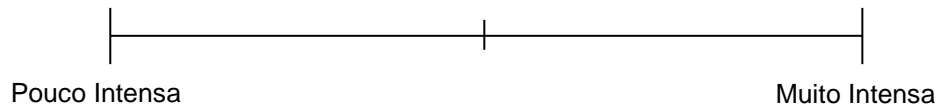
Folha de Prova D – Prova das Amostras em Estudo

Nome: _____

Data: ____/____/____

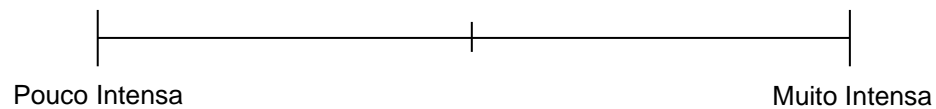
Amostra: _____

Fragrância Húmida – Característica do Café

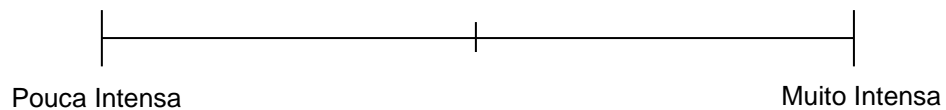


Fragrância Húmida - Defeitos

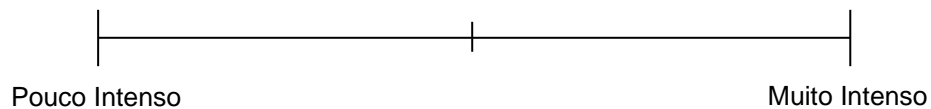
Qual ? Ranço ☐ Metálico ☐



Cor

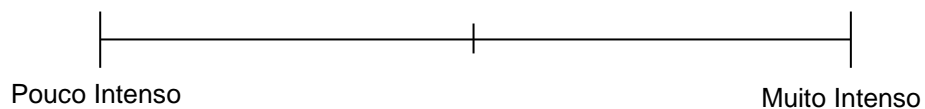


Sabor – Característico do Café



Sabor - Defeitos

Qual ? Ranço ☐ Metálico ☐



Amargor

Ausente |-----| Muito Intenso

Acidez

Ausente |-----| Muito Intensa

Corpo

Ausente |-----| Muito Intenso

Adstringência

Ausente |-----| Muito Intensa

Apreciação Global

Não Gosto Nada |-----| Gosto Muito

Anexo 6 – Resultados da análise sensorial

Notações dadas aos atributos avaliados nas provas de cafés arábica e robusta*

Café	Fragrância Seca	Fragrância Húmida	Cor	Corpo	Doçura	Amargor	Acidez	Adstringência
Arábica	5,728	5,858	5,831	4,753	2,608	4,764	4,598	3,117
Robusta	6,978	6,444	7,125	5,675	1,889	5,675	3,792	4,883

*Média de 18 provadores

Notações dadas aos atributos avaliados nas provas do reconhecimento do envelhecimento do café*

Atributos	Abril 2011	Junho 2007
FH característica	8,006	3,650
FH metálica	0	1,189
FH ranço	0	0,594
Cor	7,428	5,994
Sabor característico	7,489	4,247
Sabor metálico	1,331	1,369
Sabor ranço	0,014	0,736
Doçura	0,083	0,300
Amargor	5,611	5,964
Acidez	3,728	4,381
Corpo	6,031	4,553
Adstringência	4,753	5,025
Apreciação global	6,389	4,372

*Média de 18 provadores

Notações dadas aos atributos avaliados nas provas das amostras do estudo do envelhecimento*

Atributos	M₀	M₁₂	M₁₈	M₂₄
Fragrância Húmida Característica	6,686	5,631	5,706	5,608
Fragrância Húmida a Ranço	0,758	1,233	1,022	2,106
Fragrância Húmida Metálica	1,225	1,833	1,286	0,725
Cor	7,372	6,161	6,361	5,850
Sabor Característico	6,808	5,231	5,300	5,711
Sabor Ranço	0,6194	0,906	1,172	1,528
Sabor Metálico	2,036	2,394	2,644	2,419
Amargor	4,967	4,783	4,853	4,533
Acidez	3,556	4,050	3,961	3,881
Corpo	5,944	5,242	5,394	5,583
Adstringência	4,183	3,950	4,433	4,097
Apreciação Global	6,083	5,069	4,756	4,856

*Média de 18 provadores

Anexo 7 – Quantificação dos ácidos gordos (% do total da área total de picos)

Nº Carbonos	Ácido Gordo	M0	M6	M12	M18	M24
C6:0	Capróico	0,390	0,317	0,42	0,508	0,205
C8:0	Caprílico	0,220	0,312	0,228	0,277	0,204
C14:0	Mirístico	0,142	0,143	0,125	0,141	0,126
C15:0	Pentadecanóico	0,049	0,0576	0,049	0,053	0,053
C16:0	Palmitico	51,180	55,364	51,482	54,860	49,789
C16:1	Palmitoleico	0,058	0,038	0,106	0,090	0,076
C17:0	Margarico	0,134	0,180	0,157	0,168	0,130
C17:1	Margaroleico	0,028	0,021	0,021	0,017	0,025
C18:0	Esterárico	10,094	10,901	10,592	11,452	10,148
C18:1	Oléico	11,774	12,835	11,915	11,275	11,688
C18:2	Linoleico	16,728	7,922	14,732	10,527	18,383
C20:0	Araquídico	3,584	3,973	3,806	4,048	3,587
C18:3	Linolénico	0,138	0,028	0,099	0,066	0,155
C20:1	Gadolénico	0,392	0,404	0,415	0,399	0,433
C20:2	Eicosadeinóico	0,082	0,098	0,082	0,097	0,087
C22:0	Beénico	0,582	0,644	0,646	0,708	0,606
C20:4	Araquidónico	0,105	0,116	0,118	0,109	0,106
C24:0	Lignocérico	0,078	0,318	0,293	0,328	0,356
---	Outros	4,240	6,328	4,710	4,879	3,844

“M₀”, “M₆”, “M₁₂”, “M₁₈” e “M₂₄” representam as amostras com 0, 6, 12, 18 e 24 meses após a torra.

Anexo 8 – Aspectos teóricos da determinação da cor

A coordenada a^* mede a contribuição das cores verde ou vermelho, conforme é negativo ou positivo. A coordenada b^* mede a contribuição das cores azul ou amarelo, conforme é negativo ou positivo. A coordenada L^* , que representa a luminosidade, mede a contribuição do preto ou do branco, que correspondem a valores de 0 a 100, respectivamente. Esta é perpendicular ao plano que contém as coordenadas cromáticas a^* e b^* (MCGUIRE, 1992). A partir das coordenadas descritas (L^* a^* b^*) desenvolveu-se um método que exprime a cor através de L^* C^* h° , em que L^* representa a luminosidade, C^* a “chroma” ou saturação, e h° representa a tonalidade ou matiz do ângulo de tinta, sendo um indicador da variação da cor no plano formado pelas coordenadas a^* e b^* (FLORÊNCIO *et al.*, 1974; CHERVIN *et al.*, 1996).

A determinação da saturação (C^*) é dada segundo a expressão:

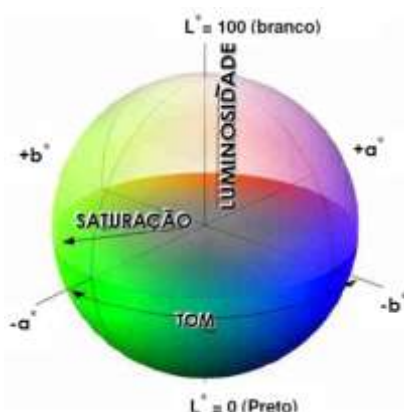
$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (\text{MCGUIRE, 1992; CHERVIN } et al., 1996)$$

Segundo MCGUIRE (1992), a determinação da tonalidade (h°) é dada através das expressões:

$$h^\circ = \frac{\arctang \frac{b}{a}}{6,2832} \times 360 \quad (\text{se } a > 0 \text{ e } b \geq 0)$$

$$h^\circ = 180 + \frac{\arctang \frac{b}{a}}{6,2832} \times 360 \quad (\text{se } a < 0 \text{ e } b \geq 0 \text{ ou } b < 0)$$

No diagrama seguinte está representado o tom, a saturação e a luminosidade, enquanto grandezas relacionadas com a percepção da cor realizada através do olho humano. A saturação (C^*) de um tom (h°), aumenta a partir do centro do plano formado pelas coordenadas a^* e b^* . A luminosidade (L^*), varia ao longo do plano perpendicular ao plano formado pelas coordenadas cromáticas a^* e b^* , correspondendo os seus extremos ao preto (0 %, no extremo inferior) e ao branco (100 %, no extremo superior) (MCGUIRE, 1992).

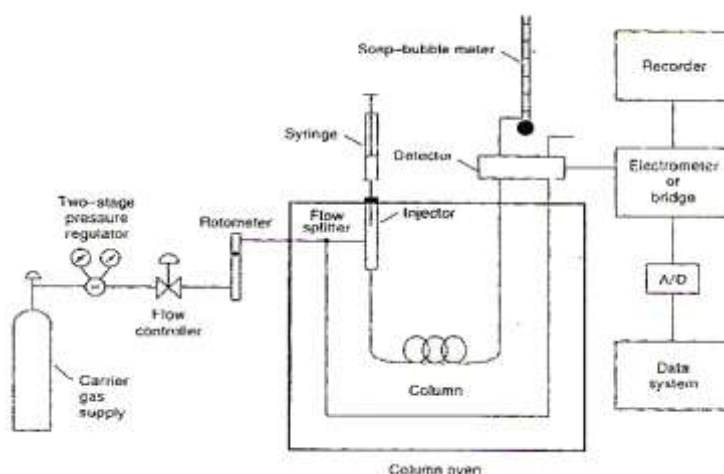


Representações do espaço colorimétrico CIE Lab e CIE LCh
(http://www.colormodels.com/imagetages/cielab_cat.jpg)

Anexo 9 – Pressupostos teóricos da cromatografia gás-líquido (GC)

A técnica de cromatografia gás-líquido (GC) utiliza-se no estudo de substâncias voláteis ou não voláteis, que possam ser derivatizadas. Os compostos são eluídos com a fase móvel (gás de arraste), constituída por gases inertes, sendo o Hélio o mais utilizado (SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000; GONÇALVES, 2001), através de uma coluna cromatográfica, contendo uma fase estacionária. Nesta cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito, funcionando apenas como transporte do mesmo ao longo da coluna (SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000).

A cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária líquida, apresentada como uma fina camada de um líquido não volátil, que neste estudo, fica imobilizado nas paredes de um tubo capilar, a coluna cromatográfica (OHLWEILER, 1981; SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000; GONÇALVES, 2001). A velocidade com que as moléculas progridem ao longo da coluna depende da força com que estas são adsorvidas na fase estacionária que, por sua vez, depende do tipo de molécula e do material da fase estacionária. Uma vez que a molécula tem uma velocidade de progressão diferente, estas são detectadas em tempos diferentes (tempos de retenção) Entende-se como “tempo de retenção” o tempo necessário, após injeção da amostra, para que a mesma atinja o detector (SKOOG *et al.*, 1992).



Esquema dos componentes básicos de um sistema cromatográfico gás-líquido (SKOOG *et al.*, 1992)

Existem vários sistemas de injeção de amostra e independentemente do sistema utilizado, esta deve ser feita o mais rapidamente possível e em quantidades pequenas (1 a 20 μL) de modo a evitar o alargamento das bandas e má resolução (SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000). Segundo GONÇALVES (2001), um factor importante em cromatografia gasosa é a temperatura da coluna. Para amostras com uma ampla gama de temperaturas de ebulição, adoptam-se geralmente programas de temperatura, em que se varia progressivamente a temperatura da coluna ao longo do ensaio.

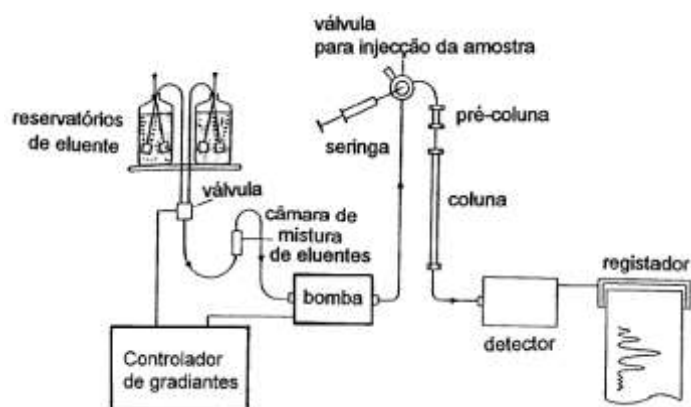
Outro componente muito importante é o detector, situado à saída da coluna. Este tem como função o registo e medição das pequenas quantidades dos compostos da mistura separados na coluna e levados pelo fluxo de gás de arraste. A representação do sinal do detector, em função do tempo, origina uma série de picos, cujo registo é denominado de cromatograma (SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000; MENDHAM *et al.*, 2002), fornecido no sistema de tratamento e registo de dados, acoplado ao cromatógrafo. Estes são ferramentas de extrema importância, quer para análises qualitativas como quantitativas. Através da posição de cada pico no eixo das abcissas identificam-se os componentes da mistura e, através da área, ou altura, de cada pico, é possível quantificar a respectiva concentração na amostra/extracto (SKOOG *et al.*, 1992; SKOOG *et al.*, 2000).

Anexo 10 – Pressuposto teóricos da cromatografia líquida de alta eficácia (HPLC)

Na cromatografia líquida de alta eficácia (HPLC) o eluente é alimentado através de uma (ou mais) bomba(s), que assegura(m) a passagem de um caudal controlado do eluente ao longo dos diversos componentes do sistema cromatográfico.

A amostra é colocada no loop da válvula de injeção por meio de uma seringa, quando esta está em posição de carga (posição: load). Rodando o manípulo da válvula para a posição de injeção (posição: inject), dá-se uma alteração no trajecto do eluente no interior desta e a amostra é então arrastada para a coluna. O eluente, que é continuamente bombeado para a coluna, vai arrastar os componentes da amostra (designados vulgarmente por solutos) primeiro para o topo e depois ao longo da coluna. Se os solutos tiverem alguma afinidade pela fase estacionária da coluna, ao longo desta vão-se estabelecer sucessivos equilíbrios de distribuição dos solutos entre a fase móvel (o eluente) e a estacionária. Se as constantes de distribuição para os diversos solutos forem suficientemente diferentes, estes irão deslocar-se ao longo da coluna a velocidades diferentes, saindo da coluna separados uns dos outros.

Em seguida os componentes da amostra passam a um detector, que neste trabalho consistiu num espectrofotómetro de UV/Vis com uma célula de fluxo especialmente desenhada para permitir a medida da absorvância da solução que nela passa sem que se dê alargamento significativo da zona de líquido onde está cada um dos solutos. Um registador, que está ligado ao detector, permitindo obter automaticamente o sinal enviado por este o qual, em primeira aproximação, é proporcional à concentração do componente na solução que passa nesse instante através da célula do detector. A representação gráfica do sinal enviado pelo detector em função do tempo que decorreu desde a injeção da amostra na coluna constitui o que se designa por cromatograma da mistura (ANÓNIMO, 2011a).



Representação esquemática de um sistema de cromatografia líquida

Anexo 11 – Análise em Componentes Principais

Análise Sensorial

Factor	Valores Próprios	% Variância Total	Valores Próprios cumulativos	% Cumulativa
1	7,705194	64,20995	7,70519	64,2100
2	2,712692	22,60576	10,41789	86,8157
3	1,582114	13,18428	12,00000	100,0000

Análise Físico-Química

Factor	Valores Próprios	% Variância Total	Valores Próprios cumulativos	% Cumulativa
1	6,799094	67,99094	6,79909	67,9909
2	1,442476	14,42476	8,24157	82,4157
3	1,009628	10,09628	9,25120	92,5120
4	0,748802	7,48802	10,00000	100,0000

Anexo 12 – ANOVA: Testes de Tukey

Teor de Humidade

Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00107, df = 5,0000						
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		2,4150	2,4750	2,5100	2,3200	2,6350
1	M0		0,446710	0,149611	0,149611	0,005963
2	M6	0,446710		0,815078	0,026238	0,023071
3	M12	0,149611	0,815078		0,011245	0,059928
4	M18	0,149611	0,026238	0,011245		0,001263
5	M24	0,005963	0,023071	0,059928	0,001263	

Extracto Aquoso

Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet2) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,10805, df = 2,0000					
Cell No.	Var1	{1}	{2}		
		29,215	28,405		
1	Jun-2007		0,132935		
2	Apr-2011	0,132935			

Coordenada cromática L*

Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,20868, df = 20,000						
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		35,229	38,852	38,980	37,675	37,165
1	M0		0,000132	0,000132	0,000132	0,000141
2	M6	0,000132		0,991439	0,004864	0,000207
3	M12	0,000132	0,991439		0,001866	0,000157
4	M18	0,000132	0,004864	0,001866		0,419803
5	M24	0,000141	0,000207	0,000157	0,419803	

Coordenada cromática a*

Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,02377, df = 20,000						
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		7,0650	8,1040	8,0020	8,1220	7,6680
1	M0		0,000132	0,000132	0,000132	0,000164
2	M6	0,000132		0,831051	0,999737	0,002053
3	M12	0,000132	0,831051		0,734221	0,020151
4	M18	0,000132	0,999737	0,734221		0,001376
5	M24	0,000164	0,002053	0,020151	0,001376	

Coordenada cromática b*

Cell No.	Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,13952, df = 20,000					
	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		16,834	21,096	20,060	19,518	18,459
1	M0		0,000132	0,000132	0,000132	0,000137
2	M6	0,000132		0,002466	0,000141	0,000132
3	M12	0,000132	0,002466		0,187845	0,000139
4	M18	0,000132	0,000141	0,187845		0,002005
5	M24	0,000137	0,000132	0,000139	0,002005	

Coordenada cromática C*

Cell No.	Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,10904, df = 20,000					
	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		18,257	22,600	21,598	21,142	19,990
1	M0		0,000132	0,000132	0,000132	0,000132
2	M6	0,000132		0,001036	0,000136	0,000132
3	M12	0,000132	0,001036		0,225845	0,000132
4	M18	0,000132	0,000136	0,225845		0,000300
5	M24	0,000132	0,000132	0,000132	0,000300	

Coordenada cromática h°

Cell No.	Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,41364, df = 20,000					
	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		67,232	68,981	68,251	67,396	67,430
1	M0		0,002969	0,129068	0,994038	0,987694
2	M6	0,002969		0,404511	0,007216	0,008688
3	M12	0,129068	0,404511		0,257620	0,293508
4	M18	0,994038	0,007216	0,257620		0,999988
5	M24	0,987694	0,008688	0,293508	0,999988	

Acidez Titulável

Cell No.	Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet6) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 21,382, df = 5,0000					
	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		135,45	150,01	157,30	149,88	146,11
1	M0		0,116575	0,026557	0,119924	0,279246
2	M6	0,116575		0,564783	1,000000	0,905952
3	M12	0,026557	0,564783		0,551329	0,247506
4	M18	0,119924	1,000000	0,551329		0,915145
5	M24	0,279246	0,905952	0,247506	0,915145	

Extracto Etéreo

		Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,24159, df = 5,0000				
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		11,763	11,857	12,072	12,052	13,494
1	M0		0,999604	0,963664	0,971100	0,080142
2	M6	0,999604		0,990021	0,993034	0,096845
3	M12	0,963664	0,990021		0,999999	0,151467
4	M18	0,971100	0,993034	0,999999		0,145279
5	M24	0,080142	0,096845	0,151467	0,145279	

Índice de Peróxidos

		Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,09778, df = 5,0000				
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		7,5313	5,9003	13,316	5,3101	6,4907
1	M0		0,017707	0,000281	0,004693	0,097115
2	M6	0,017707		0,000271	0,424544	0,424173
3	M12	0,000281	0,000271		0,000271	0,000272
4	M18	0,004693	0,424544	0,000271		0,062616
5	M24	0,097115	0,424173	0,000272	0,062616	

pH

		Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00052, df = 5,0000				
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		5,7750	5,5550	5,5250	5,5500	5,5450
1	M0		0,001254	0,000776	0,001147	0,001052
2	M6	0,001254		0,695761	0,999314	0,990010
3	M12	0,000776	0,695761		0,803012	0,894181
4	M18	0,001147	0,999314	0,803012		0,999314
5	M24	0,001052	0,990010	0,894181	0,999314	

Trigonelina

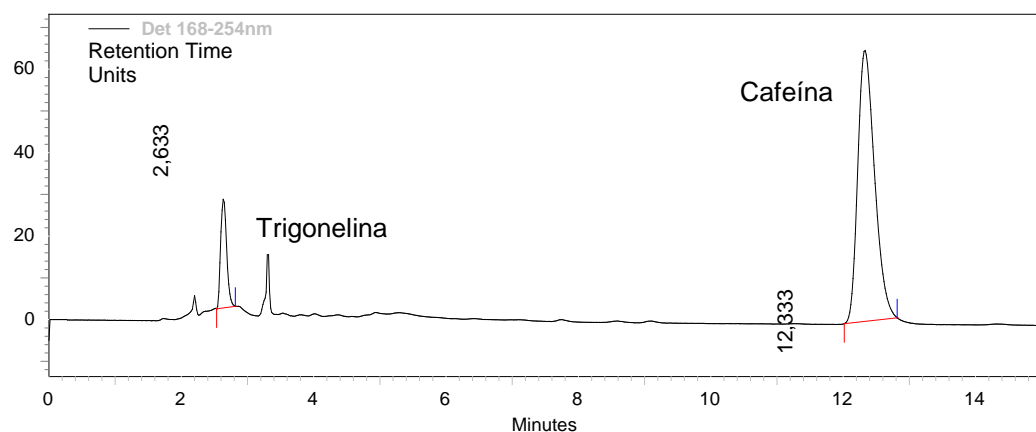
		Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00033, df = 5,0000				
Cell No.	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		,43524	,56931	,60219	,57200	,61311
1	M0		0,003861	0,001498	0,003535	0,001152
2	M6	0,003861		0,452134	0,999849	0,245804
3	M12	0,001498	0,452134		0,519134	0,968139
4	M18	0,003535	0,999849	0,519134		0,286838
5	M24	0,001152	0,245804	0,968139	0,286838	

Cafeína

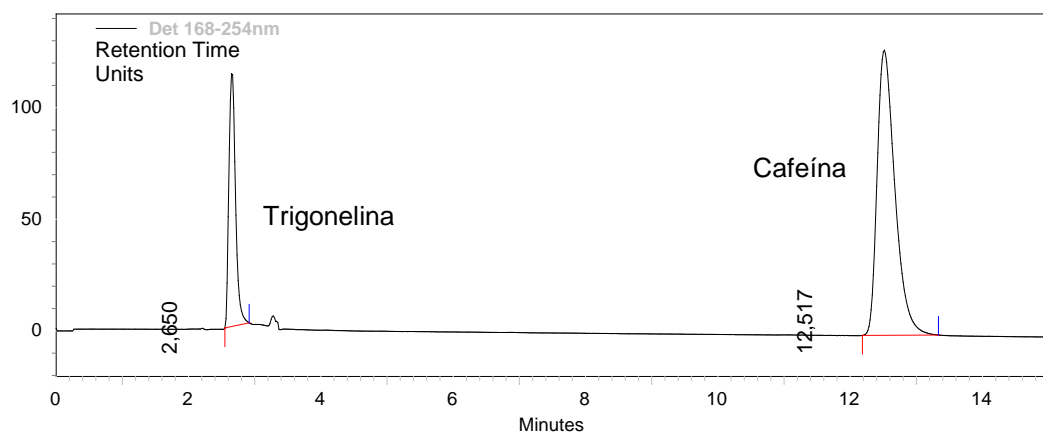
Cell No.	Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet1) Approximate Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00606, df = 5,0000					
	Var1	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}
		1,9540	2,1352	1,9972	1,9282	1,9785
1	M0		0,272318	0,976502	0,996530	0,997148
2	M6	0,272318		0,473232	0,192815	0,375335
3	M12	0,976502	0,473232		0,890642	0,999026
4	M18	0,996530	0,192815	0,890642		0,960005
5	M24	0,997148	0,375335	0,999026	0,960005	

Anexo 13 - Cromatograma de HPLC da cafeína e trigonelina

Cromatograma da amostra M₀



Cromatograma de uma solução de padrões da curva de calibração (nível 4)



Anexo 14 – Cromatograma do perfil de ácidos gordos da amostra M₀

